



Universidad
de Alcalá

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y QUÍMICA INORGÁNICA.

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS HOMO Y
HETEROMETÁLICOS DE ALUMINIO CON METALES
ALCALINOS. ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA
EN PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN DE
MONÓMEROS POLARES.**

DOCTORADO EN QUÍMICA FINA.

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá para optar al grado de Doctor en Química por la Licenciada **María Teresa Muñoz Fernández**. La presente Tesis ha sido dirigida por Dra. Marta Elena González Mosquera Y Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda.

TOMÁS CUENCA ÁGREDA, Catedrático de Universidad del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y

MARTA ELENA GONZÁLEZ MOSQUERA, Profesora Titular del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

Certifican:

Que la presente Memoria titulada ***“Síntesis de complejos heterometálicos de aluminio con metales alcalinos. Estudio de su actividad catalítica en procesos de polimerización de monómeros polares”*** ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá con nuestra inmediata dirección e informamos favorablemente y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, 13 de junio de 2016.

Fdo. Dra. Marta E. González.

Fdo. Prof. Dr. Tomás Cuenca.

MANUEL GÓMEZ RUBIO, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá

Certifica:

Que la presente Memoria titulada ***“Síntesis de complejos heterometálicos de aluminio con metales alcalinos. Estudio de su actividad catalítica en procesos de polimerización de monómeros polares”*** ha sido realizada por la Licenciada María Teresa Muñoz Fernández en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y dirigida por la Dra. Marta Elena González Mosquera y por el Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda y da su conformidad para la presentación de la misma como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, 13 de junio de 2016

Fdo. Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio.

Me gustaría expresar mi agradecimiento:

A la Dra. Marta Elena González Mosquera por las horas de esfuerzo invertidas en mí, por brindarme tantas oportunidades y por todo lo que me ha enseñado a lo largo de este tiempo.

Al Prof. Tomás Cuenca Ágreda por proponerme hace ya años el entrar a formar parte de este grupo de investigación tan maravilloso, por su confianza en mí, su dedicación, su ayuda y su apoyo.

A las Dras. Eva Hevia y Louise Berben por acogerme en sus respectivos grupos de investigación durante mis estancias predoctorales.

A la Universidad de Alcalá por la beca predoctoral que he disfrutado durante este tiempo.

A Jesús Cano, Vanessa, Gerardo y Eva Royo por sus preguntas y propuestas en los seminarios, por haber formado parte de este proceso educativo tan largo y haberme animado en muchas ocasiones e incluso por las risas que muchas veces nos hemos echado.

A mis compañeros de grupo, los que ya no están (Addis, Lorena, Cristina, Ghaita, Carlos...) por haberme enseñado tanto en mis inicios, los que vuelven (Claudimar) por tantos momentos divertidos que vivimos, y los que siguen (Fran sólo te digo gracias por todo, María Fernández me siento afortunada de que empezases a trabajar en el laboratorio conmigo, Irene suerte en tu estancia, Isabel, María Mateos, Ruth, Patri) por ayudarme tanto, por darme mucho ánimo en momentos difíciles, por las agradables charlas, por las aventuras en los congresos e incluso por los momentos divertidos jugando con la química.

Al resto de compañeros y profesores del Departamento porque han formado parte de mi día a día, también me han ayudado tanto profesional como personalmente y nunca me olvidaré de ninguno de ellos.

A mis compañeros de comida (Marina ánimo que ya terminamos nuestro tiempo de UAH, Juanma mucha suerte en tu nueva vida en Toulouse, Adrián, Eva, Fran, Gonzalo, Camino, la Princess, Adela y Georgiana) por aguantarnos los unos a los otros en los buenos y en los malos ratos y, sobretodo, por hacer olvidar todo por una hora y conseguir reírnos como niños a todas horas.

A mis compañeros de Glasgow (Silvia, Ana, Marco Amores, Marco, Javi, Alberto) por enseñarme tanto en mi primera estancia y hacerme sentir que dejaba una familia allí.

A mis compañeros de Davis, California (Emily, Talia, Cody, Toby, David, Atefeh, Bruce, Amela) porque aun estando tan lejos de mi casa me sentí muy acogida y aprendí muchísimo de cada uno de ellos.

A mis amigos de la carrera (Natalia, Esmeralda, Bea alias Titi Bonita, Laura Otón, Ernesto, Efrén, Olmillo, Dario, Abelillo, Beto, Mario, Jose) por todas las experiencias vividas que nunca olvidaré, risas, lágrimas, viajes, momentos de cafetería, césped (o bordillo), biblioteca y ahora por esas comidas de Navidad que nos vuelven a juntar.

A mis amigos (Don Jesús, Esmeralda, Noelia, Susana) por apoyarme y creer en mí más de lo que yo soy capaz de creer, por tantos momentos inolvidables, viajes increíbles, ferias, fiestas y risas interminables. Os quiero chicos!!!

A mi familia (papá y mamá gracias por darme la oportunidad de cambiar a la carrera que realmente me llenaba sin vosotros no hubiese sido posible, Blanca, Carmen, Ignacio, Sara, José, Carlos) por estar siempre ahí cuando lo necesito, por animarme en mis momentos de nervios y desesperación, por tener siempre un momento para mí cuando más lo necesito, por los buenos momentos que son muchos y, en general, por vuestro amor incondicional, SOIS LO MÁS GRANDE QUE ME HA DADO LA VIDA!!! OS QUIEROOOO!!

A Alberto, Amelia, Loli, Miguel y Mariloli porque para mí sois como mi familia, me ayudáis y me apoyáis como tal y también formáis parte de esto. Y a Tere, porque sé que has rezado mucho para que este momento llegase.

A mi abuelo Benito y a mi tía Flori que sé que estén donde estén estarán orgullosos de la persona que me he convertido. Y especialmente a mi yaya Flora, que se ha quedado a pocos meses de poder verme alcanzar este objetivo, con las ganas que tenía de verme acabar, sé que estará tan feliz y sin parar de sonreír porque por fin lo he conseguido, gracias por ser un ejemplo de ganas de vivir, de lucha y de felicidad continua, TE EXTRAÑO TODOS LOS DÍAS!!

Finalmente a Fernando, por hacerme sonreír cada día y hacerme sacar fuerzas para seguir adelante con todo, por estar ahí a mi lado incondicionalmente, por aguantar mis malos momentos y por compartir los buenos también. Tu apoyo ha sido muy importante para conseguir que este trabajo haya salido adelante. Simplemente GRACIAS por ser como eres!

ÍNDICE

| | |
|---|----------|
| Introducción. | 1 |
| 1. Compuestos organometálicos de aluminio. | 3 |
| 2. Derivados heterometálicos de aluminio. | 13 |
| 2.1 Compuestos heterometálicos caracterizados en estado sólido. | 14 |
| 2.1.1 Compuestos aluminato de litio. | 14 |
| 2.1.1.1 Compuestos con grupos arilóxido puente. | 14 |
| 2.1.1.2 Compuestos con grupos OR puente (R = alquilo, heteroátomo). | 19 |
| 2.1.2 Compuestos aluminato de sodio. | 35 |
| 2.1.2.1 Compuestos con grupos arilóxido puente. | 35 |
| 2.1.2.2 Compuestos con grupos OR puente (R = alquilo, heteroátomo). | 38 |
| 2.1.3 Compuestos aluminato de potasio. | 40 |
| 2.1.4 Compuestos aluminato de cesio. | 43 |
| 2.2 Compuestos heterometálicos en disolución. | 45 |
| 3. Objetivos. | 49 |

| | |
|---|-----------|
| Capítulo I: Síntesis y caracterización de compuestos homometálicos de aluminio. | 53 |
| 1. Introducción y antecedentes. | 55 |
| 1.1 Ligandos arilóxido con sustituyentes electrodonadores poco voluminosos. | 59 |
| 1.1.1 2,6-Dimetoxifenol. | 59 |
| 1.1.2 3,5-Dimetoxifenol. | 61 |
| 1.2 Ligandos arilóxido con sustituyentes electrodonadores voluminosos. | 62 |
| 1.3 Ligandos arilóxido con sustituyentes electroattractores. | 63 |
| 2. Síntesis de compuestos a partir de 2,6-dimetoxifenol. | 66 |
| 2.1 Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (1) y $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (2). | 66 |
| 2.2 Síntesis de $[\text{Al}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_3]$ (3). | 73 |
| 3. Síntesis de compuestos a partir de 3,5-dimetoxifenol. | 81 |
| 3.1 Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (5) y $[\text{AlClMe}\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (6). | 81 |
| 4. Análisis de la estructura de los compuestos 1 , 2 , 5 en disolución. | 86 |
| 5. Síntesis de compuestos a partir de 2,6-bis(difenilmetil)-4- <i>terc</i> -butilfenol. | 92 |
| 5.1 Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (7) y $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (8). | 92 |
| 6. Compuestos homometálicos arilóxido de aluminio en presencia de DMSO. | 98 |
| 6.1 Síntesis de $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})(\text{dmsO})]$ (Ar = 2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ (9), 3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ (10), 2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- ^t Bu-C ₆ H ₂ (11) y C ₆ F ₅ (12)). | 98 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo II: Síntesis y caracterización de compuestos aluminato de metales alcalinos. | 105 |
| 1. Antecedentes bibliográficos. | 107 |
| 2. Reacciones con el precursor de ligando 2,6-dimetoxifenol. | 110 |
| 2.1 Síntesis de $[M\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_n$ ($M = Li(13), Na(14), K(15)$). | 110 |
| 2.2 Síntesis de $[AlLiMe_3\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_3$ (16). | 117 |
| 2.3 Síntesis de $[AlMMe_3\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_n$ ($M = Na(17), K(18)$). | 127 |
| 2.4 Síntesis de $[AlMMe_2\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}_2]_n$ ($M = Li(19), Na(20), K(21)$). | 136 |
| 3. Reacciones con el precursor de ligando 2,6-bis(difenilmetil)-4- <i>terc</i> -butilfenol. | 146 |
| 3.1 Síntesis de $[K\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]_2$ (22). | 146 |
| 3.2 Síntesis de $[AlMMe_3\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]$ ($M = Li(23), Na(24)$ y $K(25)$). | 148 |
| 3.3 Síntesis de $[AlMMe_2\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}_2]$ ($M = Li(26), Na(27)$ y $K(28)$). | 154 |
| 4. Reacciones con el precursor de ligando pentafluorofenol. | 161 |
| 4.1 Síntesis de $[Li\{C_6F_5O\}(thf)_2]_2$ (29) y $[Li\{C_6F_5O\}]_6$ (30). | 161 |
| 4.2 Síntesis de $[AlMMe_3\{C_6F_5O\}]_n$ ($M = Na(31), K(32)$). | 167 |
| 4.3 Síntesis de $[AlKMe_2\{C_6F_5O\}_2]_2$ (33). | 171 |
| 5. Influencia de la naturaleza del metal alcalino y de los ligandos en las propiedades químicas y estructurales de los derivados preparados. | 173 |
| 5.1 Propiedades químicas. | 173 |
| 5.1.1 Acidez de los grupos metilo unidos a aluminio. | 173 |
| 5.1.2 Propiedades de los átomos de litio. | 178 |

| | |
|---|-----|
| 5.2 Propiedades estructurales. | 179 |
| 5.2.1 Estructuras de los compuestos arilóxido de metales alcalinos. ... | 179 |
| 5.2.2 Estructuras de los derivados aluminato de metales alcalinos. | 181 |

Capítulo III: Reactividad y actividad catalítica de los compuestos homo y heterometálicos de aluminio.

| | |
|--|-----|
| 1. Introducción. | 193 |
| 2. Polimerización de CHO. | 198 |
| 3. Polimerización de L-lactida. | 201 |
| 4. Polimerización de metilmetacrilato (MMA). | 205 |
| 5. Polimerización de GMA. | 211 |
| 6. Estudios preliminares de activación de CO ₂ | 216 |

Parte experimental.

| | |
|--|-----|
| 1. Condiciones generales. | 223 |
| 2. Técnicas estructurales y de análisis. | 225 |
| 2.1 Análisis elemental. | 225 |
| 2.2 Espectroscopia infrarroja. | 225 |
| 2.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). | 226 |
| 2.4 Cromatografía por permeación de gel (GPC). | 226 |
| 2.5 Cálculos DFT. | 227 |
| 2.6 Dicroísmo circular (CD). | 227 |
| 2.7 Difracción de Rayos X. | 227 |
| 3. Productos de partida. | 236 |

| | |
|---|-----|
| 4. Descripción de las preparaciones. | 237 |
| 4.1 Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (1). | 237 |
| 4.2 Síntesis de $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (2). | 237 |
| 4.3 Síntesis de $[\text{Al}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_3]$ (3) y formación de $[\text{Al}(\text{OH})\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_4$ (4). | 238 |
| 4.4 Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (5). | 239 |
| 4.5 Caracterización espectroscópica de $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (6). | 240 |
| 4.6 Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (7). | 240 |
| 4.7 Síntesis de $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (8). | 241 |
| 4.8 Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (9). | 242 |
| 4.9 Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (10). | 242 |
| 4.10 Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (11). | 243 |
| 4.11 Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (12). | 243 |
| 4.12 Síntesis de $[\text{Li}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (13). | 244 |
| 4.13 Síntesis de $[\text{Na}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (14). | 244 |
| 4.14 Síntesis de $[\text{K}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (15). | 245 |
| 4.15 Síntesis de $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_3$ (16). | 246 |
| 4.16 Caracterización espectroscópica de $[\text{AlNaMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (17). | 247 |
| 4.17 Caracterización espectroscópica de $[\text{AlKMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (18). | 248 |
| 4.18 Síntesis de $[\text{AlLiMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (19). | 248 |

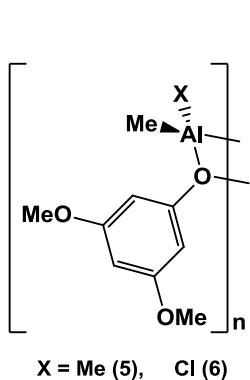
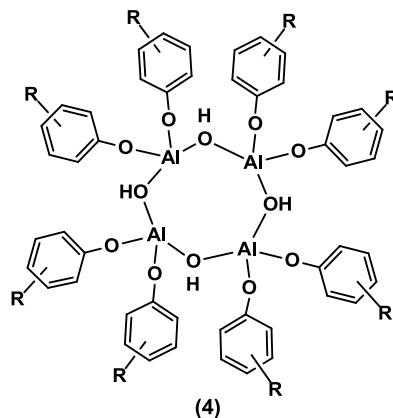
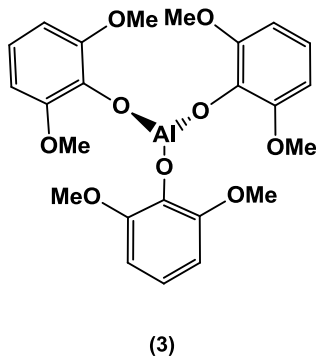
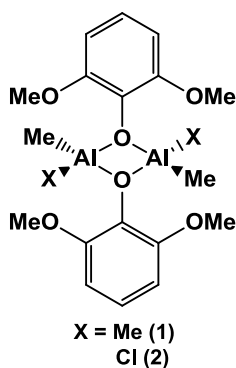
| | |
|--|-----|
| 4.19 Síntesis de $[\text{AlNaMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (20). | 249 |
| 4.20 Síntesis de $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_n$ (21). | 250 |
| 4.21 Síntesis de $[\text{K}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (22). | 251 |
| 4.22 Síntesis de $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (23). | 251 |
| 4.23 Síntesis de $[\text{AlNaMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (24). | 252 |
| 4.24 Síntesis de $[\text{AlKMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (25). | 253 |
| 4.25 Síntesis de $[\text{AlLiMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (26). | 254 |
| 4.26 Síntesis de $[\text{AlNaMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (27). | 254 |
| 4.27 Síntesis de $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (28). | 255 |
| 4.28 Síntesis de $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}(\text{thf})_2]_2$ (29). | 256 |
| 4.29 Síntesis de $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_6$ (30). | 256 |
| 4.30 Síntesis de $[\text{AlNaMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ (31). | 257 |
| 4.31 Síntesis de $[\text{AlKMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_n$ (32). | 258 |
| 4.32 Síntesis de $[\text{AlKMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_2]_n$ (33). | 259 |
| 5. Pruebas de polimerización. | 260 |
| 5.1 Polimerización de óxido de ciclohexeno (CHO). | 260 |
| 5.2 Polimerización de L-lactida. | 261 |
| 5.3 Polimerización de metilmetacrilato (MMA). | 261 |
| 5.4 Polimerización de glicidilmetacrilato (GMA). | 262 |
| 6. Estudios preliminares de activación de CO_2 | 264 |
| Conclusiones. | 267 |

| | |
|---|-----|
| Summary and conclusions. | 275 |
| 1. Introduction. | 277 |
| 1.1 Organoaluminum compounds. | 277 |
| 1.2 Aluminium heterometallic compounds. | 278 |
| 1.3 Aims. | 281 |
| 2. Results and discussion. | 284 |
| 2.1 Organoaluminum compounds. | 285 |
| 2.2 Alkali metal aluminate compounds: synthesis and characterization. | 290 |
| 3. Catalytic activity. | 308 |
| 3.1 Ring Opening Polymerization (ROP) of cyclohexene oxide (CHO). | 308 |
| 3.2 ROP of L-lactide. | 309 |
| 3.3 Polymerization of methyl methacrylate (MMA). | 311 |
| 3.4 ROP of Glycidyl Methacrylate (GMA). | 312 |
| 3.5 Preliminary studies of CO ₂ activation. | 314 |
| 4. Conclusions. | 317 |
| Bibliografía. | 323 |
| Anexo I: Espectros de RMN seleccionados. | 337 |
| Anexo II: Estudios de DOSY-2D. | 367 |

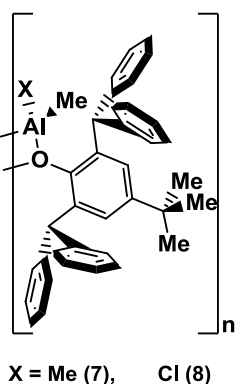
ÍNDICE DE COMPUESTOS

I.- COMPUESTOS HOMOMETÁLICOS DE ALUMINIO:

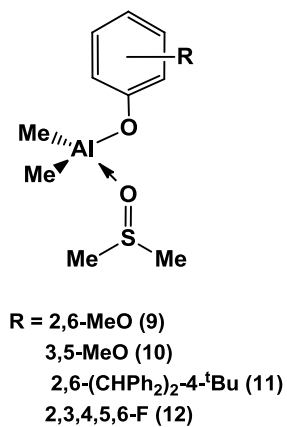
- estructura en estado sólido
- estructura en disolución



-dinuclear
-dinuclear

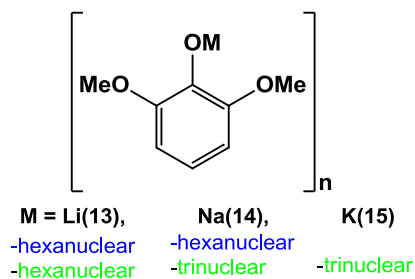


-dinuclear
-mononuclear -mononuclear



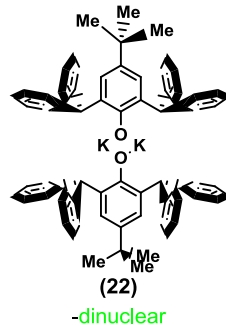
II.- COMPUESTOS HOMOMETÁLICOS DE METALES ALCALINOS

Con 2,6-dimetoxifenóxido



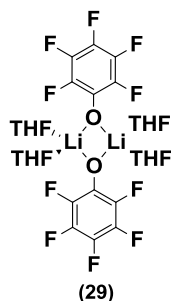
-hexanuclear
-hexanuclear
-hexanuclear
-trinuclear
-trinuclear

Con 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido

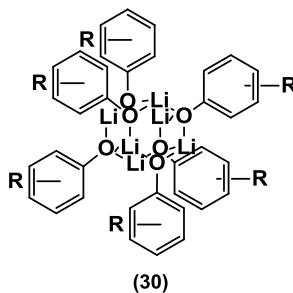


-dinuclear

Con pentafluorofenóxido



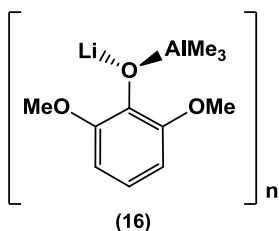
-dinuclear



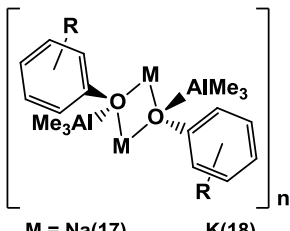
-hexanuclear

III.- COMPUESTOS HETEROBIMETÁLICOS

AlMe_3 con 2,6-dimetoxifenóxido



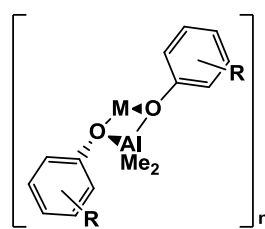
-hexanuclear
-tetranuclear



-tetranuclear

K(18)
-polímero

$\text{AlMe}_2(\text{OAr})$ con 2,6-dimetoxifenóxido



-tetranuclear
-tetranuclear

Na(20),

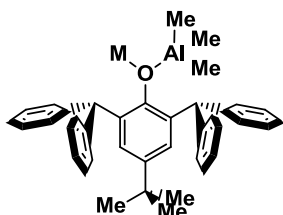
-tetranuclear
-dinuclear

K(21)

-polímero
-dinuclear

$\text{AlMe}_2(\text{OAr})$ con 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido

AlMe_3 con 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido



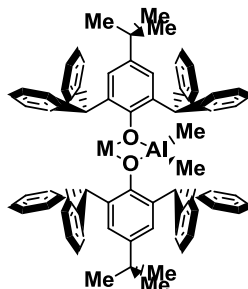
-tetranuclear
-dinuclear

Na (24),

-tetranuclear
-dinuclear

K(25)

-dinuclear



-dinuclear
-dinuclear

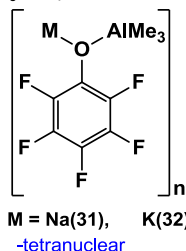
Na (27),

-dinuclear
-dinuclear

K(28)

-dinuclear
-dinuclear

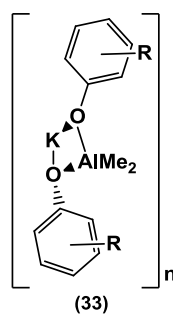
AlMe_3 con pentafluorofenóxido



-tetranuclear

K(32)

$\text{AlMe}_2(\text{OAr})$ con pentafluorofenóxido



ABREVIATURAS

Para facilitar la lectura de la Memoria se detalla una lista ordenada alfabéticamente con las abreviaturas utilizadas:

| | |
|------------------------|--|
| Å | ángstrom |
| Ar | arilo |
| Bz | bencilo ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) |
| °C | grados Celsius |
| Cat | catalizador |
| C_6D_6 | benceno deuterado |
| CDCl_3 | cloroformo deuterado |
| CHO | óxido de ciclohexeno |
| cm | centímetros |
| Conv | conversión |
| ^{13}C -RMN | resonancia magnética nuclear de carbono trece |
| CSD | Cambridge Structural Database |
| D | coeficiente de difusión |
| d | doblete |
| DMSO | dimetil sulfóxido ($\text{OS}(\text{CH}_3)_2$) |
| DOSY-2D | two-dimensional diffusion ordered spectroscopy |
| ^{19}F -RMN | resonancia magnética nuclear de flúor diecinueve |
| g | gramos |
| GMA | glicidil metacrilato |
| GPC | cromatografía de permeación en gel |
| h | horas |
| ^1H -RMN | resonancia magnética nuclear de protón |
| Hz | Hertzio |
| ^nJ | constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces químicos |
| K | grados Kelvin |
| L | Ligando |
| ^7Li -RMN | resonancia magnética nuclear de litio siete |

| | |
|--------------------------------|--|
| L-LA | <i>levo</i> -lactida |
| M | metal |
| m | multiplete |
| Me | metilo (CH ₃) |
| min | minutos |
| mL | mililitros |
| MMA | metilmetacrilato |
| mmol | milimoles |
| M _n | peso molecular promedio en número |
| M ₀ o mon | monómero |
| M _w | peso molecular promedio en peso |
| M _w /M _n | polidispersidad |
| ⁿ Bu | <i>normal</i> -butilo ((CH ₂) ₃ CH ₃) |
| PCHO | polióxido de ciclohexeno |
| PGMA | poliglicidil metacrilato |
| Ph | fenilo (C ₆ H ₅) |
| PhN | 1-fenilnaftaleno |
| PLA | polilactida |
| PM | peso molecular |
| PMMA | polimetacrilato de metilo |
| ppm | partes por millón |
| ROP | polimerización por apertura de anillo |
| Rto | rendimiento |
| s | singlete |
| t | triplete |
| ^t Bu | <i>terc</i> -butilo |
| THF | tetrahidrofurano |
| THF-d ₈ | tetrahidrofurano deuterado |
| TMS | tetrametilsilano |
| TPhN | 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno |
| V | volumen |
| μL | microlitros |
| μmol | micromoles |
| δ | desplazamiento químico |
| η ⁿ | coordinación a través de n átomos contiguos (n-hapto) |
| μ _n | coordinación a n átomos |

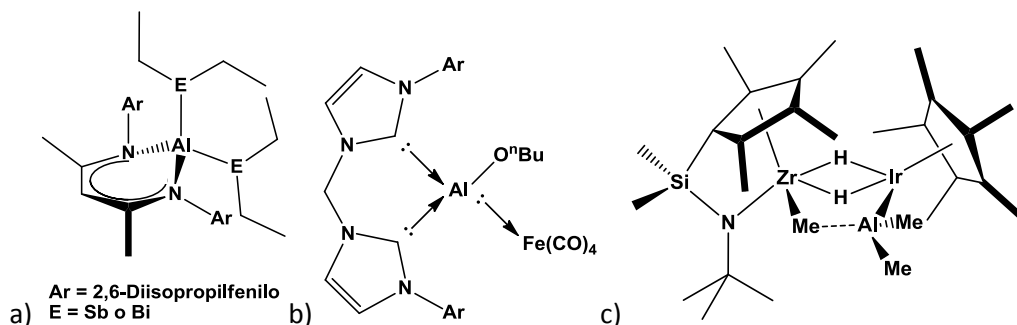
INTRODUCCIÓN.

Introducción.

1. Compuestos organometálicos de aluminio.

El aluminio es un metal que pertenece al grupo 13 de la tabla periódica, siendo el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, por detrás del oxígeno y del silicio.¹ Se comporta como un metal típico, por lo que forma compuestos con la mayoría de los elementos no metálicos, aunque también se conocen compuestos donde el aluminio se encuentra enlazado a elementos metálicos de casi todos los grupos de la tabla periódica (Figura 1).²

Figura 1. Compuestos de aluminio con otros metales como a) antimonio o bismuto,³ b) hierro,⁴ c) iridio.⁵



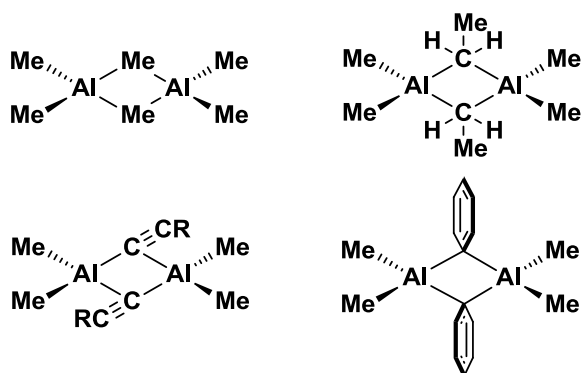
El átomo de aluminio dispone en su capa de valencia de cuatro orbitales (uno “s” y tres “p”) y sólo tres electrones, de modo que posee menos electrones de valencia que orbitales. Esta deficiencia electrónica permite que el aluminio forme combinaciones con estequiometría AlX_3 , con un destacado carácter de ácido de Lewis. El comportamiento ácido de Lewis de estos compuestos puede quedar realizado por la disponibilidad de orbitales “d” de energía accesible sobre el propio átomo de aluminio. Este efecto tiene una influencia decisiva en las disposiciones estructurales que adopta en dichas

combinaciones. El comportamiento estructural y la naturaleza de los enlaces formados en estas combinaciones dependerán, a su vez, de las propiedades de la unidad “X” a la que está unido el aluminio en los compuestos AlX_3 .

Debido a todas las posibilidades que presenta el aluminio para combinarse, se conocen numerosos compuestos de este elemento. En particular, son de gran importancia los derivados con enlace Al-C, los derivados organometálicos. Si se hace una búsqueda en Scifinder de “organoaluminum” se obtienen 7628 resultados, de los cuales 190 corresponden a los últimos tres años.

Dentro de los compuestos organometálicos de aluminio, se puede mencionar los derivados trialquilo y triarilo $AlR_{3-x}R'_x$ (R, R' = grupo alquilo o arilo). Estos compuestos forman, en estado sólido, derivados tetracoordinados dinucleares, trinucleares o incluso de mayor nuclearidad.^{6,7} La figura 2 muestra algunos ejemplos de compuestos dinucleares. En estos ejemplos, el grupo R no dispone de pares de electrones adicionales y forma enlaces puente deficientes electrónicamente, satisfaciendo de esta forma el carácter ácido de Lewis del átomo de aluminio.

Figura 2. Derivados de aluminio dinucleares.



Por ejemplo, los datos estructurales de la molécula de trimetilaluminio son los que se muestran en la figura 3. Mientras que las distancias Al-C terminales presentan una longitud típica de enlace covalente, la distancia de enlace en los grupos metilo puente es mayor.⁷ El modelo de enlace en esta molécula se explica admitiendo que los enlaces Al-C de los grupos metilo terminales son enlaces covalentes de dos centros y dos electrones, pero los grupos metilo puente se enlazan a los dos átomos de aluminio mediante un enlace de tres centros y dos electrones, que puede ser descrito como una superposición de un orbital del átomo de carbono y un orbital de cada átomo de aluminio.^{1,7,8} El grado de asociación de los derivados de aluminio es importante no sólo en estado sólido, sino también en disolución. Esta molécula se ha estudiado por ^1H -RMN en tolueno a temperatura variable. Se observa que a $-55\text{ }^\circ\text{C}$ aparecen dos señales en proporción 1:2 para los protones de los grupos metilo puente y los protones de los grupos metilo terminales, respectivamente. Pero a partir de $-47\text{ }^\circ\text{C}$ las señales coalescen a una sola como se muestra en la figura 4.⁸ Este efecto se debe a un proceso fluxional en disolución donde el intercambio entre los grupos metilo terminal y puente es rápido según se incrementa la temperatura.

Figura 3. Datos estructurales de $[\text{AlMe}_3]_2$.

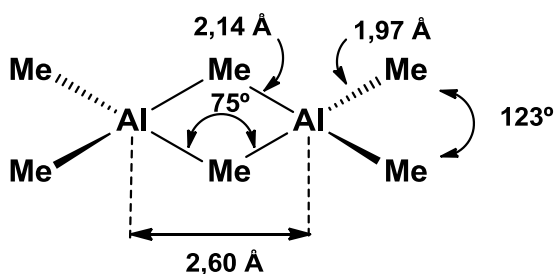
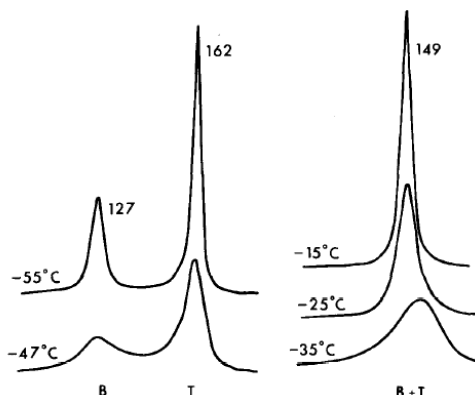
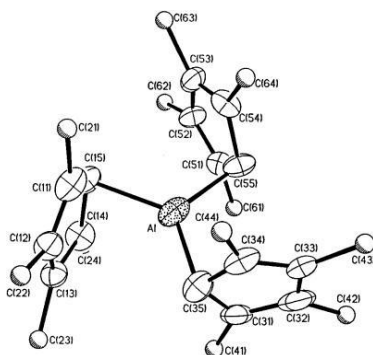


Figura 4. Espectro de ^1H -RMN a temperatura variable de $[\text{AlMe}_3]_2$ en tolueno. B = grupos metilo puente. T = grupos metilo terminales.



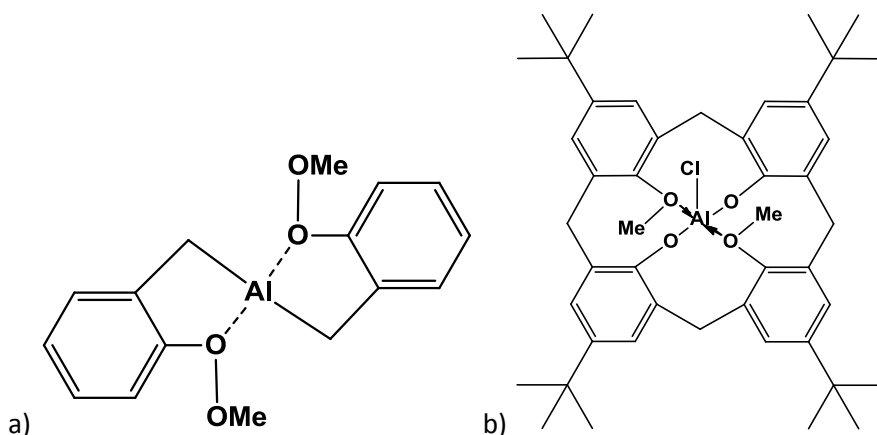
En ocasiones se ha observado para derivados AlR_3 que si el átomo de aluminio se enlaza a un disolvente coordinante (base de Lewis) puede dar lugar a compuestos de baja nuclearidad, formándose incluso complejos de aluminio mononucleares.⁶ También es posible favorecer la formación de compuestos con nuclearidad baja al aumentar el impedimento estérico del grupo alquilo, por ejemplo usando el ligando 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienilo, como en el caso mostrado en la figura 5, donde el compuesto es mononuclear y el aluminio se encuentra tricoordinado.⁹

Figura 5. Compuesto de aluminio mononuclear, $[\text{Al}(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})_3]$.



Por otra parte, la disponibilidad de orbitales “d”, accesibles energéticamente, y la posibilidad de expandir la esfera de coordinación, posibilita la formación de compuestos donde el átomo de aluminio presenta un índice de coordinación mayor de cuatro (Figura 6).¹⁰⁻¹⁵

Figura 6. Derivados de aluminio con índice de coordinación superior a cuatro: a) $[\text{AlMe}\{(\text{2-OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\}_2]$, b) $[\text{AlCl}(\text{dmca})]$ (dmca = 25,27-dimetoxi-*p*-terc-butilcalix[4]areno-26,28-diolato).

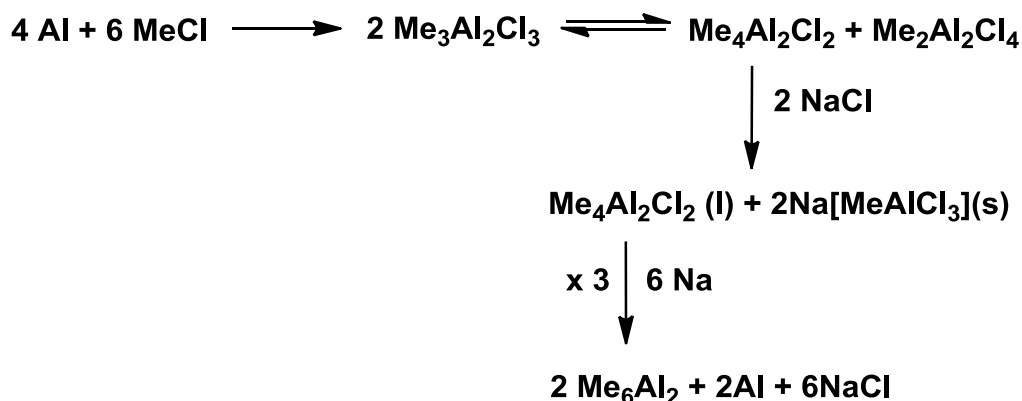


Los derivados organometálicos de aluminio además de presentar un comportamiento estructural muy variado, poseen una reactividad muy rica, y como consecuencia de ello poseen una enorme cantidad de aplicaciones y son empleados, por ejemplo, como precursores cerámicos, en síntesis orgánica, en aplicaciones médicas y como especies activas en diversos procesos catalíticos.¹⁶⁻²³

Como consecuencia de la importancia industrial de los derivados trialkilo de aluminio, se han desarrollado varios métodos de preparación de estos compuestos. Así, en 1940 se observó que se podían generar trimetilaluminio y trietilaluminio mediante la síntesis mostrada en el esquema 1.^{7,24} En este proceso se lleva a cabo la reacción de aluminio metal con cloruro

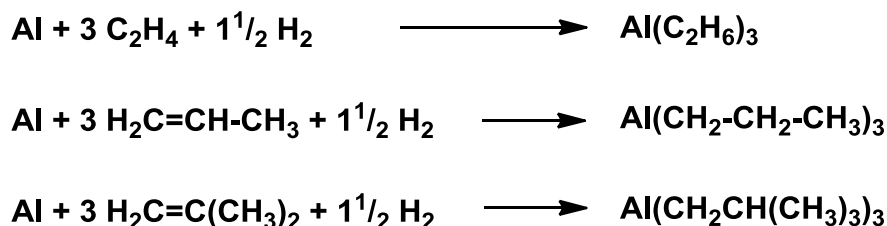
de alquilo, generando un compuesto sesquicloruro de aluminio. Este derivado se desproporciona en dos compuestos que, por adición de NaCl dan lugar a una sal aluminato de sodio y un compuesto cloroalquilo de aluminio. Este último se trata con sodio generando el derivado AlR_3 deseado.

Esquema 1. Síntesis de trimetilaluminio.



Asimismo, Ziegler descubrió en el año 1950 que los compuestos organometálicos de aluminio podían ser obtenidos a través de la síntesis directa de aluminio metal, hidrógeno y alquenos (Esquema 2).²⁵

Esquema 2. Ejemplos de reacciones de síntesis de derivados alquilo de aluminio.²⁶



Los compuestos organometálicos de aluminio son pirofóricos y es necesario manipularlos con cuidado,⁶ pero son intermedios muy útiles en síntesis orgánica, como lo mostró Karl Ziegler en la década de 1950.²⁵ Así pues, observó que el trietilaluminio reaccionaba con etileno a través de una serie de procesos de inserción, obteniendo alquenos y alcoholes terminales de cadena larga por reacciones posteriores de desplazamiento o hidrólisis. Estos productos son usados todavía para fabricar surfactantes y detergentes.^{1,27}

En este sentido, cabe señalar que Karl Ziegler y Giulio Natta recibieron en 1963 el premio Nobel de Química por sus descubrimientos en la polimerización de olefinas a baja presión utilizando como catalizador un compuesto de metal de transición (TiCl_4) y como cocatalizador un derivado organometálico de aluminio (AlClEt_2).²⁷ A partir de este descubrimiento, se abrió un extenso abanico de nuevas oportunidades para los compuestos organometálicos de aluminio en procesos de polimerización.²⁸⁻³¹ Así pues, se han desarrollado catalizadores de aluminio para la polimerización de isobuteno, isopreno, estireno y otras muchas olefinas. Pero también se han utilizado en procesos de polimerización de monómeros polares, como son los époxisos o los acrilatos.³²

Los compuestos de aluminio, y particularmente los derivados con enlace $\sigma\text{-Al-C}$ son ácidos de Lewis que poseen una gran oxofilia.^{6,32} Como consecuencia de ello, una de las reacciones más espontáneas de estos derivados se produce en presencia de agua. De este modo surgieron los derivados alquilalumoxano (AAO), que son compuestos que presentan mezclas insuficientemente caracterizadas de enlaces $\text{Al-O}\cdots\text{Al}$ ^{33,34} y surgen de la hidrólisis parcial de compuestos trialquilo de aluminio bajo condiciones controladas.^{35,36} Su fórmula general es $(\text{R}_2\text{AlOAlR}_2)_n$ o $(\text{RAIO})_n$ (Esquema 3).

Los derivados alquilalumoxano también son especies activas en procesos catalíticos. En este sentido, en la década de 1960 E. J. Vandenberg demostró que al combinar un derivado trialquilo de aluminio con medio equivalente de agua se producía un catalizador activo en la polimerización por apertura de anillo del óxido de etileno³⁷ o de otros epóxidos.³⁸

Esquema 3. Reacción de formación de alquilalumoxanos lineales.



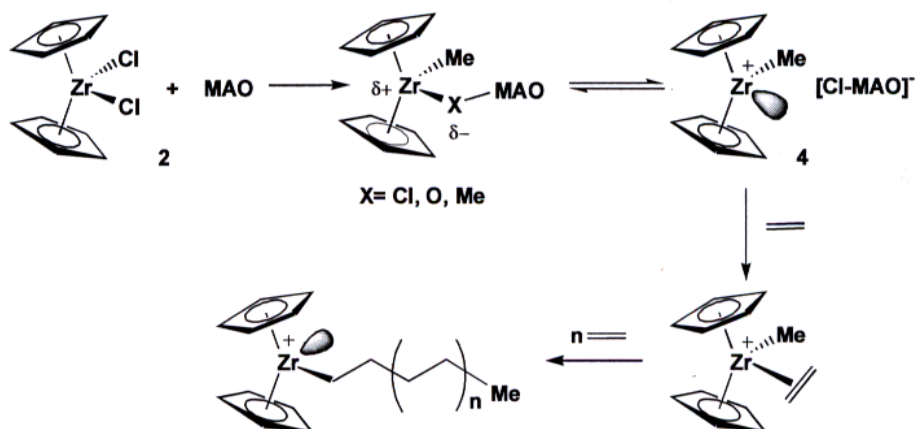
Los derivados alquilalumoxano, pueden presentar un rango de estructuras muy variado, entre ellas se proponen formaciones poliméricas o cíclicas.³⁹ En las últimas décadas han surgido nuevos modelos estructurales a partir de hidrólisis controladas de compuestos conocidos de aluminio.⁴⁰⁻⁴⁴

En particular, cuando la reacción se lleva a cabo con trimetilaluminio se forma el metilaluminoxano (MAO). El MAO ha resultado ser un magnífico cocatalizador en la catálisis tipo Ziegler-Natta. Actualmente sigue siendo el compuesto organometálico de aluminio de mayor importancia industrial.⁴⁵ El esquema 4 muestra los pasos que comprende el proceso de polimerización cocatalizado por MAO cuando el catalizador es ZrCp_2Cl_2 . Inicialmente MAO actúa como agente metilante produciendo la transformación de los enlaces Zr-Cl en enlaces Zr-Me. Posteriormente MAO es capaz de abstraer un grupo metilo del compuesto de circonio generando un complejo iónico, donde la parte catiónica es el centro de circonio y el fragmento derivado de MAO forma la parte aniónica. Este complejo resulta ser la especie activa que promueve el proceso de polimerización a través de una reacción de coordinación de la olefina y posterior inserción.⁴⁶ Generalmente en estas reacciones se utiliza un

exceso de MAO como consecuencia de que también actúa como limpiador que elimina las trazas de agua que hay en el medio de reacción y que podrían impedir el proceso de polimerización.⁴⁷

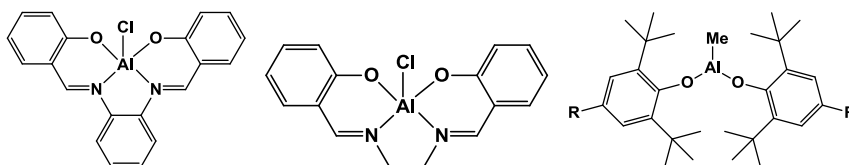
Por todo esto, en los últimos años se han investigado otras muchas rutas preparativas de alquilalumoxanos y sus aplicaciones en catálisis han sido descritas en la literatura y en patentes.⁴⁸⁻⁵¹

Esquema 4. Ejemplo de proceso de polimerización de olefinas con MAO como cocatalizador de un compuesto metaloceno.



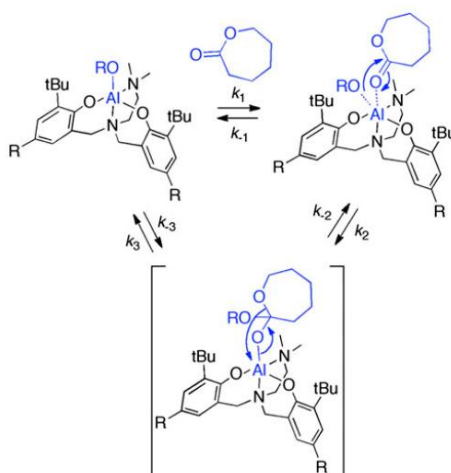
Por otro lado, es importante destacar el desarrollo que han experimentado los compuestos organometálicos de aluminio con ligandos alcóxido o arilóxido. En los últimos años este tipo de derivados han sido ampliamente utilizados como catalizadores homogéneos o cocatalizadores en procesos de polimerización de epóxidos.^{14,52-57} Algunos ejemplos de estos complejos arilóxido de aluminio se recogen en la figura 7.¹⁴

Figura 7. Derivados arilóxido de aluminio.



Además ha crecido el interés en la polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos de lactidas o lactonas, pues se generan poliéteres biodegradables con importantes aplicaciones biomédicas y farmacéuticas, resultando una alternativa viable a los plásticos procedentes del petróleo.⁵⁸⁻⁶⁰ Para este tipo de polimerización se han descrito estudios con derivados de aluminio con ligandos alcóxido o arilóxido que son catalizadores activos.⁶¹ La figura 8 recoge un posible mecanismo de polimerización de caprolactona catalizado por un derivado de aluminio, donde se muestra el papel activo del ligando alcóxido.

Figura 8. Posible mecanismo de polimerización de caprolactona por un compuesto de aluminio con participación de un ligando alcóxido.⁶⁰

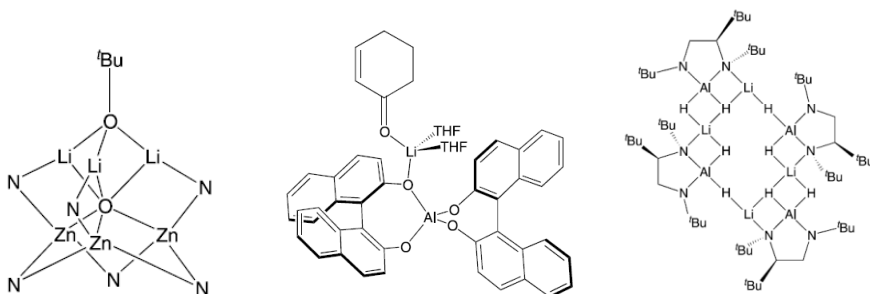


2. Derivados heterometálicos de aluminio.

En nuestro grupo de investigación nos hemos interesado en la síntesis de derivados heterometálicos de aluminio porque este tipo de compuestos han sido poco estudiados a pesar de haber mostrado ser catalizadores activos en diversos procesos de polimerización.⁶²⁻⁶⁴ En estos compuestos la gran acidez de Lewis del aluminio va a ser contrarrestada con un fragmento aniónico con carácter de base de Lewis.^{65,66} Los derivados aluminato en presencia de oxígeno pueden formar estructuras con núcleos oxo o peroxo,⁶⁷ por lo que es necesario manipularlos bajo atmósfera inerte.

Cabe señalar que para los compuestos heterometálicos que contienen un átomo central metálico, principalmente de los grupos 12 o 13, un metal alcalino electropositivo y un número variable de ligandos, Georg Wittig aplicó, en 1958, el término complejos “ato”.^{65,68} Este tipo de compuestos son de interés porque la unión de metales diferentes en el mismo compuesto permite formar especies con reactividades y estructuras únicas, distintas a las de los compuestos homometálicos.^{65,69} Algunos ejemplos de este tipo de derivados se representan en la figura 9.

Figura 9. Complejos aluminato y zincato.



2.1. Compuestos heterometálicos caracterizados en estado sólido.

Se ha realizado una búsqueda en la Cambridge Structural Database (CSD)⁷⁰ de estructuras cristalinas que contengan el fragmento C...Al...O...1A, donde 1A sea un metal alcalino, apareciendo sólo 47 resultados. Por tanto, se puede afirmar que los derivados aluminato de metales alcalinos son un campo de investigación por explorar.

Esta búsqueda ha evidenciado que mayoritariamente han sido descritos compuestos heterometálicos de aluminio y litio, siendo escasos los ejemplos de sodio y aún más escasos los casos de potasio o cesio. Para rubidio no se han encontrado estructuras descritas.

2.1.1. Compuestos aluminato de litio.

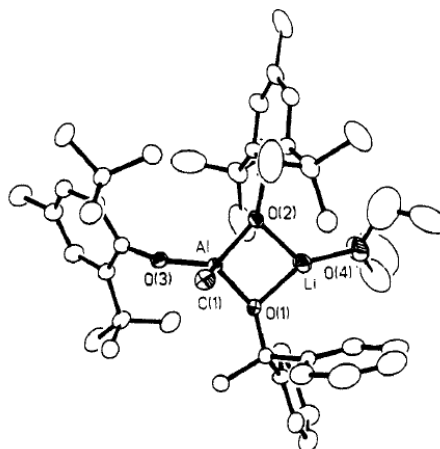
Los complejos aluminato de litio se han utilizado en procesos de síntesis orgánica como, por ejemplo, la reducción de cetonas;⁷¹⁻⁷⁹ para caracterizar la estructura de ciertos alumoxanos a partir de la estructura que forman en el compuesto heterometálico;^{43,80-83} para generar materiales electrónicos;⁸⁴ en procesos de apertura de anillo de ciclos oxigenados;^{85,86} y como catalizadores en procesos de polimerización de MMA.^{63,64}

2.1.1.1. Compuestos con grupos arilóxido puente.

En 1985 Yamamoto y colaboradores observaron que el compuesto [AlMe(BHT)₂] (BHT = 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol) era un activador selectivo de fragmentos carbonilo para su posterior alquilación, empleando como nucleófilo LiMe.⁸⁷ En 1990, Andrew R. Barron y Jerry L. Atwood estudiaron la

reducción selectiva de cetonas con derivados de aluminio. Debido a que los compuestos de aluminio son muy oxofílicos, decidieron utilizar $[\text{AlMe}(\text{BHT})_2]$ con el objeto de lograr la activación electrofílica del grupo enona y posteriormente su alquilación con LiMe . Como resultado, Barron y Atwood obtuvieron monocristales del intermedio heterometálico $[\text{AlLiMe}(\text{BHT})_2\{\text{OC}(\text{Me})\text{Ph}_2\}(\text{Et}_2\text{O})]$, que se forma en el medio de reacción, pudiendo caracterizarlo por difracción de Rayos X (Figura 10).⁷¹

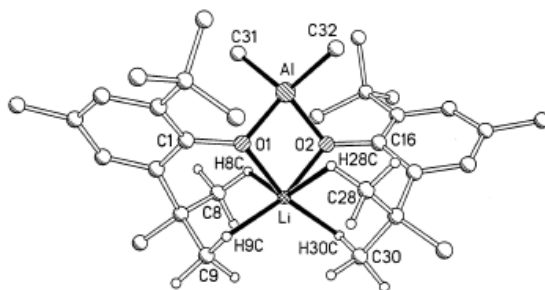
Figura 10. Estructura de $[\text{AlLiMe}(\text{BHT})_2\{\text{OC}(\text{Me})\text{Ph}_2\}(\text{Et}_2\text{O})]$.



En la figura se observa que el átomo de aluminio presenta un entorno pseudotetraédrico. Los átomos de aluminio y de litio están unidos por el átomo de oxígeno de un grupo arilóxido y por el átomo de oxígeno de la cetona.

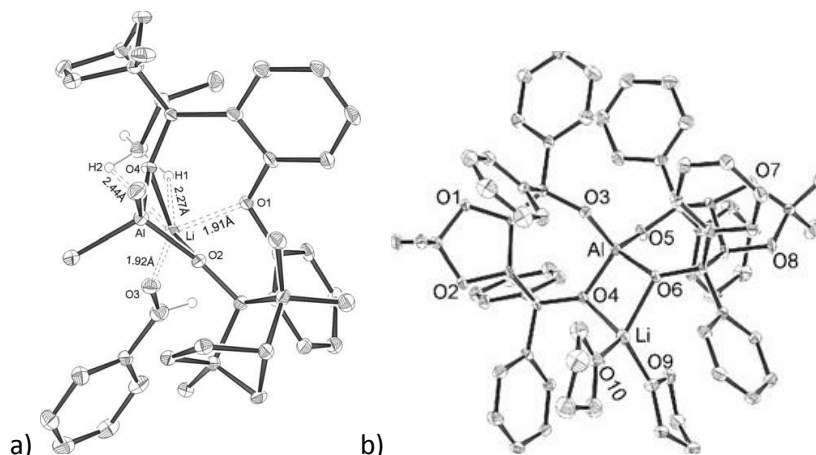
Más adelante, en 1999, el grupo de Ronald Snaith llevó a cabo la reacción entre el derivado de aluminio $[\text{AlMe}(\text{BHT})_2]$ y LiMe para generar una estructura heterometálica. De este modo lograron aislar el compuesto $[\text{AlLiMe}_2(\text{BHT})_2]$ cuya estructura se recoge en la figura 11.⁷⁵

Figura 11. Estructura de $[\text{AlLiMe}_2(\text{BHT})_2]$.



De nuevo, en esta estructura el átomo de aluminio presenta un entorno pseudotetraédrico. Sin embargo, el átomo de litio, en lugar de estar tricoordinado, muestra una geometría pseudooctaédrica. Los átomos de aluminio y litio se unen por dos átomos de oxígeno que provienen de dos grupos arilóxido que actúan de puente.

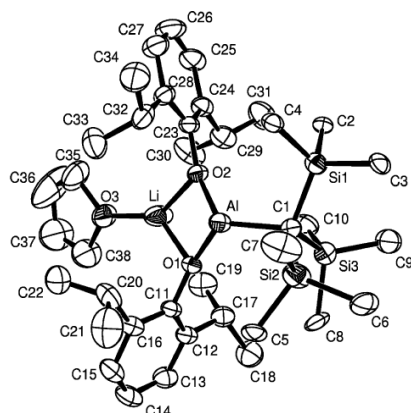
Una vez conocida la actividad de estos compuestos en procesos de reducción de compuestos carbonílicos, en 2008 el grupo de Bernd Goldfuss estudió el comportamiento de compuestos heterometálicos de aluminio y litio en procesos de alquilación de benzaldehído. Así consiguieron obtener un compuesto heterometálico que presenta una interacción con una molécula de benzaldehído, $[\text{AlLiMe}_2(\text{O-BIFOL})(\text{PhC}(\text{O})\text{H})]$ (O-BIFOL = bifeniléter-2,2'-bisfenchol), y el compuesto heterometálico $[\text{AlLi}(\text{TADDOL})_2(\text{thf})_2]$ (TADDOL = $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tetraaril-1,3-dioxolano-4,5-dimetanol).⁷⁹ Las estructuras de ambos se muestran en la figura 12.

Figura 12. Estructuras de a) $[\text{AlLiMe}_2(\text{O-BIFOL})(\text{PhC}(\text{O})\text{H})]$, b) $[\text{AlLi}(\text{TADDOL})_2(\text{thf})_2]$.

En ambas estructuras el átomo de aluminio presenta una geometría pseudotetraédrica. Sin embargo en $[\text{AlLiMe}_2(\text{O-BIFOL})(\text{PhC}(\text{O})\text{H})]$ (Figura 12.a) el átomo de litio presenta un entorno pseudooctaédrico y en $[\text{AlLi}(\text{TADDOL})_2(\text{thf})_2]$ (Figura 12.b) pseudotetraédrico.

Por otra parte, J. David Smith y colaboradores intentaron sintetizar un ariloxoaluminato de litio a partir de un compuesto organotrihidroaluminato de litio $[\text{AlLiH}_3\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{thf})_2]_2$ y un fenol muy voluminoso. Observaron que al usar fenoles voluminosos no siempre se obtenía un intermedio heterometálico, a veces se formaban mezclas de dos productos que podían ser separados, donde un producto contenía litio y el otro contenía aluminio. Si bien, cuando emplearon el 2,6-diisopropilfenol, pudieron aislar el compuesto heterometálico $[\text{AlLiH}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{thf})]$ (Figura 13).⁷⁴

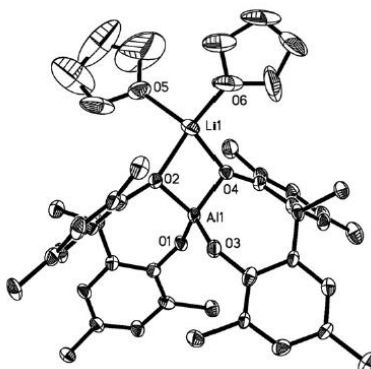
Figura 13. Estructura de $[\text{AlLiH}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{thf})]$.



En este caso podemos observar que el átomo de aluminio no presenta una geometría pseudotetraédrica, sino que está tricoordinado. Los átomos de litio y aluminio tienen como puente dos átomos de oxígeno provenientes de dos grupos arilóxido.

Como se ha mencionado anteriormente, nuestra atención se centra en las reacciones de polimerización, por tanto nos interesan los ejemplos de compuestos heterometálicos de aluminio y litio activos en procesos de polimerización catalítica.

En este sentido, Xiaobo Pan y colaboradores observaron que los compuestos Li-EDBP, Na-EDBP, K-EDBP y Al-EDBP, donde EDBP=2,2'-etilidenobis(4,6-di-*terc*-butilfenóxido), se comportaban como excelentes catalizadores en procesos de polimerización por apertura de anillo de ϵ -caprolactona. Por ello, sintetizaron compuestos heterometálicos con el mismo propósito, como el compuesto $[\text{AlLi}(\text{EDBP})_2(\text{thf})_2]$, cuya estructura se muestra en la figura 14.⁸⁸

Figura 14. Estructura de $[\text{AlLi}(\text{EDBP})_2(\text{thf})_2]$.

En este derivado tanto el átomo de aluminio como el de litio presentan una geometría pseudotetraédrica.

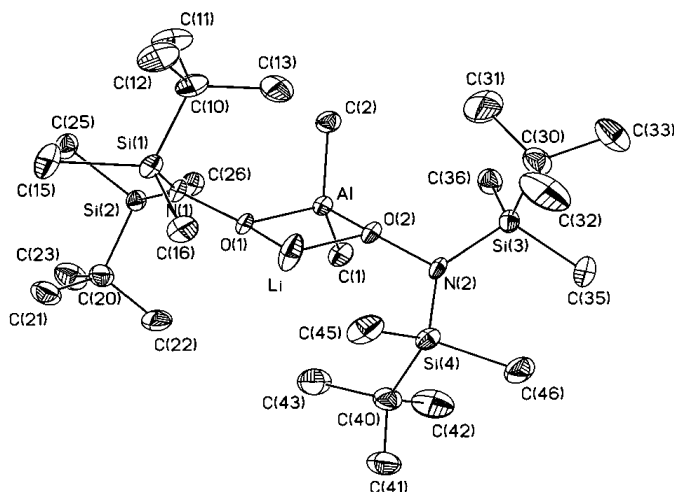
El análisis de las estructuras de los compuestos recogidos en la revisión que aparece en este apartado nos indica que todos los casos presentan nuclearidad Al:Li = 1:1, con un entorno pseudotetraédrico para el átomo de aluminio excepto en un único caso que aparece tricoordinado, mientras que el átomo de litio puede presentar entornos tricoordinados, tetracoordinados (pseudotetraédrico) y hexacoordinados (pseudooctaédrico).

2.1.1.2. Compuestos con grupos OR puente (R = alquilo, heteroátomo).

Esta sección está dedicada a derivados donde el aluminio y el metal alcalino están unidos por un grupo OR donde R no es un grupo arilo. Hay muchos más ejemplos de este tipo de compuestos que de derivados con ligandos arilóxido puente.

Un ejemplo es el compuesto sililhidroxilamida de litio y aluminio $[\text{AlLiMe}_2\{\text{ON}(\text{Si}^t\text{BuMe}_2)_2\}_2]$ que aislaron en el año 2000 Uwe Klingebiel y colaboradores. Su estructura se muestra en la figura 15.⁸⁹

Figura 15. Estructura de $[\text{AlLiMe}_2\{\text{ON}(\text{Si}^t\text{BuMe}_2)_2\}_2]$.

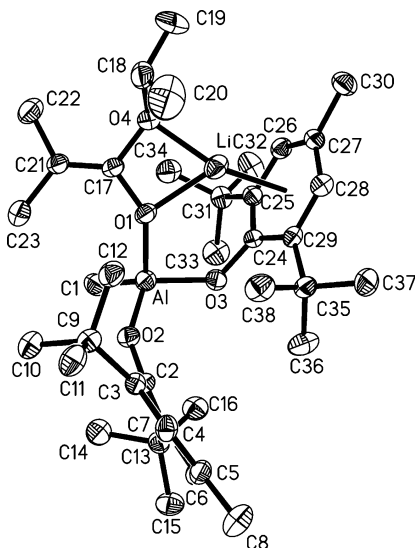


En la figura se puede ver que el átomo de aluminio presenta un entorno pseudooctaédrico, mientras que el átomo de litio está dicoordinado.

En relación a los derivados activos en procesos de polimerización cabe señalar el trabajo realizado por el grupo de Koichi Hatada sobre procesos de polimerización de MMA. Era conocido que los compuestos de litio son catalizadores activos en la polimerización de acrilatos, sin embargo, forman agregados, dando lugar a altas polidispersidades y un bajo control de la estereoregularidad. Así probaron a añadir ciertos aditivos a los compuestos de litio hasta que observaron que con compuestos trialquilo de aluminio conseguían mejores polidispersidades y mejor control de la estereoregularidad.⁹⁰ Continuando estos estudios, el grupo de Eugene Y.-X. Chen observó en 2004 que al mezclar un ester enolato de litio con el compuesto de aluminio $[\text{AlMe}(\text{BHT})_2]$, se obtenía la especie mononuclear

heterometálica $[\text{AlLiMe}(\text{BHT})_2\{\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}^i\text{Pr})\text{O}\}]$ (Figura 16). Esta especie actúa como iniciador en la polimerización de MMA al usar como catalizador el compuesto de aluminio $[\text{AlMe}(\text{BHT})_2]$.⁶⁴

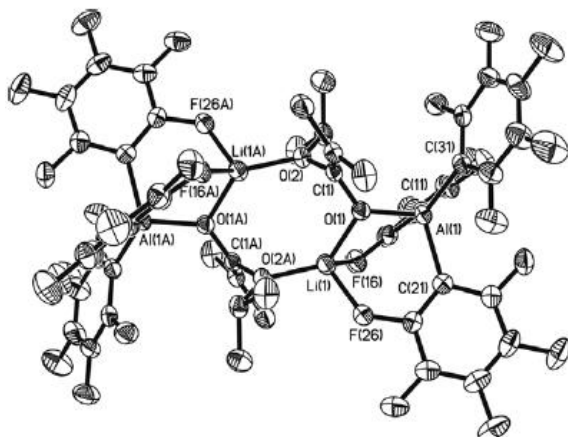
Figura 16. Estructura de $[\text{AlLiMe}(\text{BHT})_2\{\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}^i\text{Pr})\text{O}\}]$.



En este derivado, el átomo de aluminio de nuevo presenta una geometría pseudotetraédrica. En este caso aunque hay un grupo arilóxido, éste no actúa como puente Al-O-Li entre el átomo de aluminio y de litio, sin embargo estabiliza la esfera de coordinación del átomo de litio por interacción π con el anillo arilo.

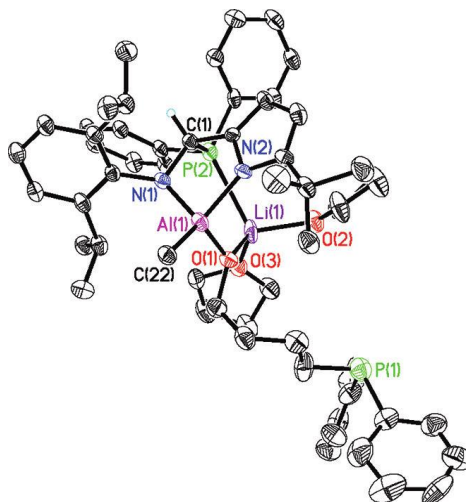
Observando el potencial de estos compuestos, Chen y colaboradores continuaron estudiando este tipo de polimerización, pero como precursor de aluminio utilizaron el compuesto $[\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, obteniendo el derivado heterometálico $[\text{AlLi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}^i\text{Pr})\text{O}\}]_2$ (Figura 17) que, de nuevo, es la especie que actúa como iniciador en la polimerización de MMA, resultando un sistema altamente activo.⁶³

Figura 17. Estructura de $[\text{AlLi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}^i\text{Pr})\text{O}\}]_2$.



En la figura observamos que tanto el átomo de aluminio como el átomo de litio presentan un entorno pseudotetraédrico. Se observa que el compuesto presenta una nuclearidad Al_2Li_2 , a diferencia de los anteriores ejemplos que tenían nuclearidad AlLi .

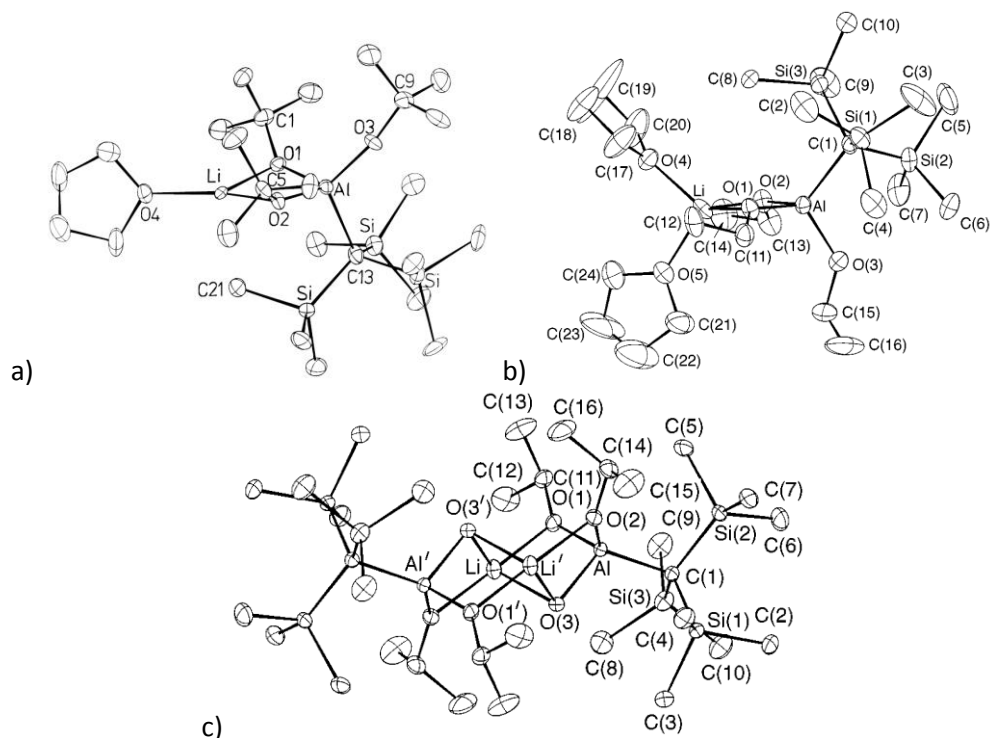
Asimismo, en 2012, Hongping Zhu y Herbert W. Roesky estudiaron la formación de compuestos de aluminio con ligandos pirrolilaldiminato, pues habían mostrado ser catalizadores activos en diferentes procesos de polimerización, siendo uno de ellos la polimerización de MMA. Llevaron a cabo la reacción de $[\text{AlClMe}(\text{L})]$, donde $\text{L} = 2-(\text{ArN}=\text{CH})-5-\text{tBuC}_4\text{H}_2\text{N}$, siendo $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, con $[\text{LiPPh}_2(\text{thf})_2]$, y obtuvieron el compuesto heterometálico $[\text{AlLiMe}(\text{L}')(\text{PPh}_2)(\text{OC}_4\text{H}_8\text{-PPh}_2)(\text{thf})_2]$ (Figura 18), donde el fragmento $\text{OC}_4\text{H}_8\text{-PPh}_2$ proviene de la ruptura del THF.⁸⁶

Figura 18. Estructura de $[\text{AlLiMe}(\text{L}')(\text{PPh}_2)(\text{OC}_4\text{H}_8\text{-PPh}_2)(\text{thf})_2]$.

Se puede observar que tanto el átomo de aluminio como el átomo de litio presentan una geometría pseudotetraédrica y se trata de un compuesto de nuclearidad AlLi .

Por otro lado, en el grupo de J. David Smith realizaron la síntesis de compuestos organotrialkoxoaluminato de litio a partir de derivados organotrihidroaluminato de litio y alcoholes, aldehídos o cetonas. Así obtuvieron en forma de monocristales los compuestos $[\text{AlLi}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2(\text{O}^t\text{Bu})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{thf})]$,⁷² $[\text{AlLi}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{OEt})_3(\text{thf})_2]$ y $[\text{AlLi}(\text{OH})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ ⁷³ pudiendo de esta manera caracterizarlos por difracción de Rayos X (Figura 19).

Figura 19. Estructuras de a) $[\text{AlLi}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2(\text{O}^t\text{Bu})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{thf})]$, b) $[\text{AlLi}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{OEt})_3(\text{thf})_2]$, c) $[\text{AlLi}(\text{OH})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$.

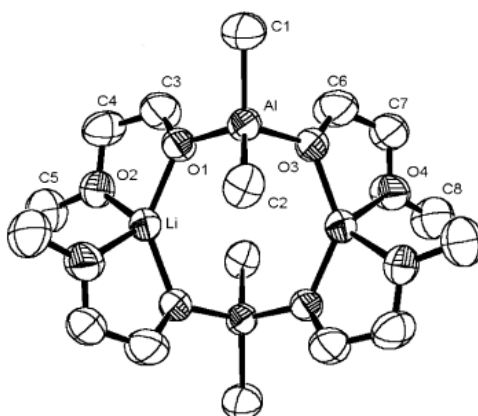


En estos tres compuestos el átomo de aluminio presenta una geometría pseudotetraédrica. Sin embargo, en $[\text{AlLi}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2(\text{O}^t\text{Bu})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{thf})]$ (Figura 19.a) el átomo de litio está tricoordinado, mientras que en los otros dos compuestos los átomos de litio están tetracoordinados. El derivado $[\text{AlLi}(\text{OH})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ posee nuclearidad Al_2Li_2 .

También es interesante señalar que Chang G. Kim y colaboradores observaron en 2002 que podían generar materiales electrónicos de fórmula LiAlO_2 a partir de compuestos heterometálicos de aluminio y litio utilizando la técnica de deposición química en fase vapor de organometálicos (MOCVD). Por

esta razón sintetizaron el compuesto $[\text{AlLiMe}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]_2$, cuya estructura en estado sólido se puede ver en la figura 20.⁸⁴

Figura 20. Estructura de $[\text{AlLiMe}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]_2$.

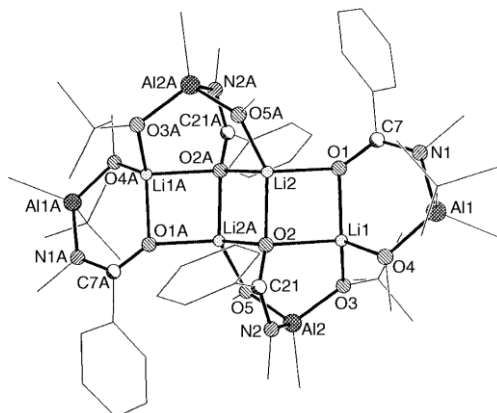


En este compuesto la geometría de los átomos de litio y de aluminio es pseudotetraédrica y la nuclearidad del compuesto es Al_2Li_2 .

Por otra parte, Snaith y colaboradores utilizaron N-metilbenzamida como ligando para sintetizar especies heterometálicas, obteniendo el aluminato de litio $[\text{AlLiMe}_2^t\text{Bu}\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\}]$. La reacción de estos derivados con oxígeno dio lugar al compuesto que se muestra en la figura 21, $[[\text{AlLiMe}^t\text{Bu}(\text{OMe})\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\}]\cdot[\text{AlLiMe}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{OMe})\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\}]]_2$.⁷⁶

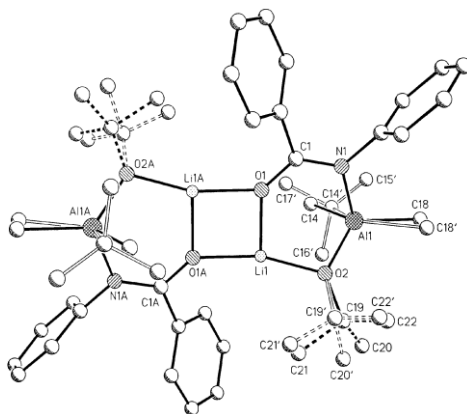
En este derivado de nuclearidad Al_4Li_4 los átomos de aluminio y de litio presentan un entorno pseudotetraédrico.

Figura 21. Estructura de $[[\text{AlLiMe}^t\text{Bu}(\text{OMe})\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\}][\text{AlLiMe}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{OMe})\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\}]]_2$.



Observando el éxito de la reacción del compuesto heterometálico $[\text{AlLiMe}_2^t\text{Bu}\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\}]$ en la captura de oxígeno, decidieron utilizar N-fenilbenzamida en lugar de N-metilbenzamida, generando de este modo el derivado $[\text{AlLiMe}_2^t\text{Bu}\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Ph})\}]_2$. Se llevó a cabo la reacción de esta especie con oxígeno, obteniéndose una mezcla de dos compuestos de fórmula general $[\text{AlLiMe}(\text{OR})\text{R}'\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Ph})\}]_2$, donde uno representa el 70% siendo R^tBu , $\text{R}'=\text{Me}$ y el otro representa un 30% siendo $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'^t\text{Bu}$ (Figura 22).⁷⁷

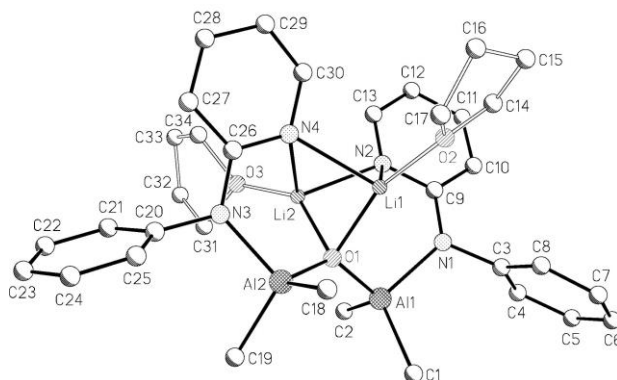
Figura 22. Estructura de $[\text{AlLiMe}(\text{OR})\text{R}'\{\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{Ph})\}]_2$.



Se puede ver que el compuesto presenta nuclearidad Al_2Li_2 . Los átomos de aluminio presentan un entorno pseudotetraédrico, sin embargo los átomos de litio están tricoordinados.

Asimismo llevaron a cabo la reacción entre el compuesto de aluminio $[\text{AlMe}_2\{\text{N}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ph}\}]$ y el precursor de litio $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)]$. De este modo obtuvieron el polímero $[\text{AlLiMe}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{N}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ph}\}]_n$, cuya unidad asimétrica es dinuclear. Después, hicieron reaccionar este polímero con oxígeno obteniendo el compuesto $[\text{Al}_2\text{Li}_2\text{Me}_4(\text{O})\{\text{N}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ph}\}_2(\text{thf})_2]$ (Figura 23).⁷⁸

Figura 23. Estructura de $[\text{Al}_2\text{Li}_2\text{Me}_4(\text{O})\{\text{N}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ph}\}_2(\text{thf})_2]$.

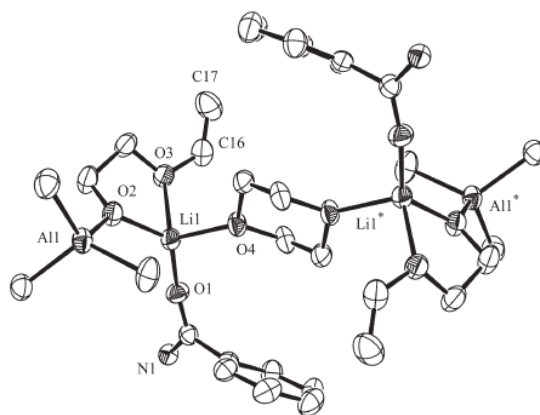


En este compuesto de nuclearidad Al_2Li_2 , los átomos de litio y de aluminio presentan una geometría pseudotetraédrica.

Por otra parte, el grupo de Robert E. Mulvey observó en 2007 que al realizar la reacción de *orto*-aluminación de *N,N*-diisopropilbenzamida utilizando el compuesto $[\text{AlLi}^i\text{Bu}_3(\text{TMP})]$, se obtenía el compuesto $[\{\text{PhC}(=\text{O})\text{N}^i\text{Pr}_2\}\cdot\text{Li}(\mu\text{-TMP})(\mu\text{-}^i\text{Bu})\text{-Al}^i\text{Bu}_2]$. Además, cuando se utilizaba como disolvente 1,4-dioxano, se generaba el compuesto heterometálico $[\text{AlLi}^i\text{Bu}_3\{\text{PhC}(=\text{O})\text{N}^i(\text{Pr})_2\}\{\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{H})=\text{CH}_2\}]_2\cdot(1,4\text{-dioxano})$ que contenía

fragmentos viniléter procedentes de la ruptura del 1,4-dioxano y cuya estructura se recoge en la figura 24.⁸⁵ De nuevo queda reflejada la capacidad de los derivados heterometálicos de aluminio y litio para provocar la ruptura de anillos oxigenados como son el THF o el 1,4-dioxano.

Figura 24. Estructuras de $[\text{AlLi}^i\text{Bu}_3\{\text{PhC(=O)N}^i\text{Pr}_2\}\{\text{O(CH}_2)_2\text{OC(H)=CH}_2\}]_2 \cdot (1,4\text{-dioxano})$.

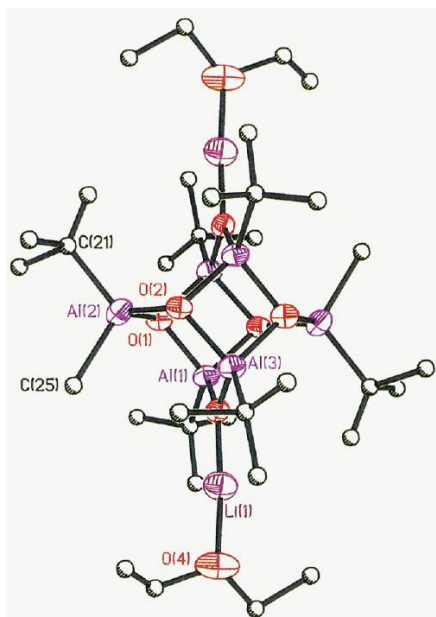


Este derivado también presenta nuclearidad Al_2Li_2 . Los átomos de aluminio y de litio presentan un entorno pseudotetraédrico.

Se ha mencionado anteriormente que los compuestos heterometálicos han sido utilizados para caracterizar la estructura de ciertos alumoxanos a partir de la estructura que forman en el compuesto heterometálico. Así, en 1995 Andrew R. Barron y colaboradores estudiaron el uso de catalizadores de circonio con alumoxanos como cocatalizadores para la polimerización de etileno. Para entender la estructura del alumoxano y por tanto la de la especie activa final que forma con el compuesto de circonio llevaron a cabo la reacción del alumoxano con LiMe . Así obtuvieron el compuesto $[\text{Al}_6\text{Li}_2^t\text{Bu}_6\text{Me}_2(\text{O})_6(\text{Et}_2\text{O})_2]$ en forma de monocristal y pudieron caracterizar su estructura por difracción de Rayos X (Figura 25). El conocimiento de la estructura del alumoxano en el compuesto heterometálico con litio puede

contribuir a esclarecer la estructura que formará el alumoxano en presencia del átomo de circonio, que debería ser $[\text{ZrMe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{Al}_6^t\text{Bu}_6\text{Me}(\text{O})_6]$.⁴³

Figura 25. Estructura de $[\text{Al}_6\text{Li}_2^t\text{Bu}_6\text{Me}_2(\text{O})_6(\text{Et}_2\text{O})_2]$.

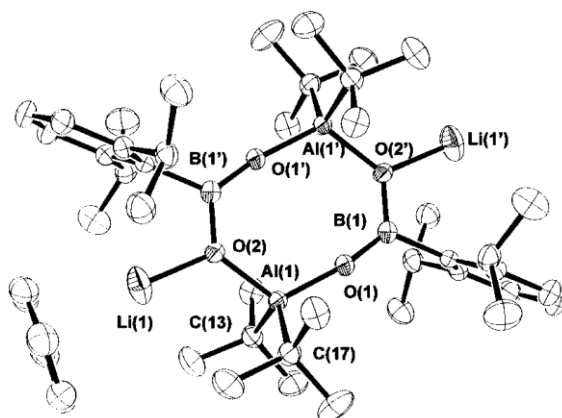


Los átomos de aluminio presentan en este compuesto una geometría pseudotetraédrica. En el caso de los átomos de litio parecen dicoordinados, sin embargo, se encuentran estabilizados por interacciones agósticas con un grupo metilo de cada grupo *terc*-butilo. En este caso la nuclearidad es Al_6Li_2 .

En el año 2001, Bart Hessen y colaboradores analizaron el comportamiento de catalizadores de circonio con boralumoxanos como cocatalizadores en la polimerización de etileno, pero al igual que le ocurrió al grupo de Barron, no consiguieron determinar la estructura del boralumoxano. Para intentar elucidar su estructura realizaron la reacción del compuesto boralumoxano con Li^nBu , obteniendo la especie cristalina $[\text{AlLiB}^t\text{Bu}_2(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-$

O)Ar]₂ (Figura 26), donde Ar = 2,6-diisopropilfenilo, deduciendo que el boralumoxano debería tener una estructura del tipo [AlB^tBu₂(O)(OH)Ar]₂.⁸³

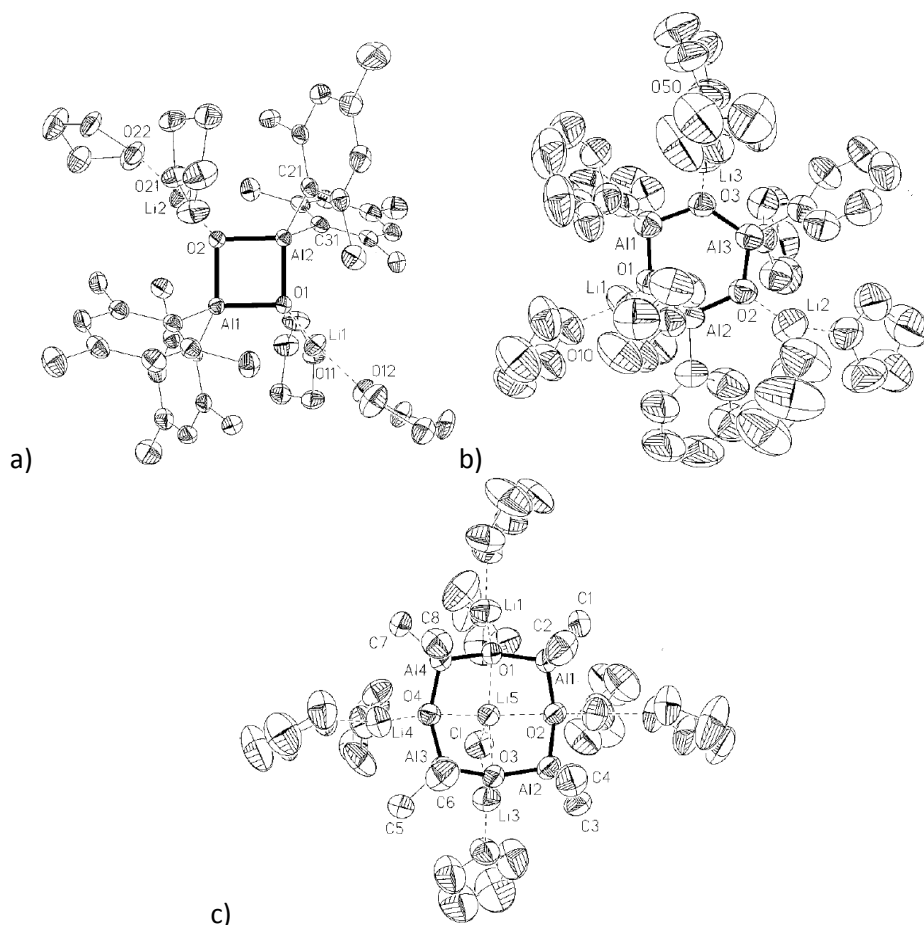
Figura 26. Estructura de [AlLiB^tBu₂(μ₂-O)(μ₃-O)Ar]₂.



En este compuesto la nuclearidad es Al₂Li₂B₂. En este caso los átomos de litio parecen monocoordinados, sin embargo se estabilizan por interacción con una molécula de benceno. La geometría que presentan los átomos de aluminio es pseudotetraédrica.

Otro caso relacionado con el estudio de la estructura de alumoxanos es el realizado por Herbert W. Roesky y colaboradores en 1997. En sus investigaciones, la desprotonación de los grupos hidróxido mediante la formación de enlaces Li-O por reacción con derivados alquilo de litio evita la condensación y, por tanto, es posible lograr la formación de compuestos alumoxano con estructuras controladas y de menor nuclearidad, obteniendo compuestos estables del tipo [AlLiR₂O(thf)_x]_n (Figura 27).⁸⁰

Figura 27. Estructuras de a) $[\text{AlLiMe}_2\text{O}(\text{thf})_2]_2$, b) $[\text{AlLiPh}_2\text{O}(\text{thf})_2]_3$, c) $[\text{AlLiMe}_2\text{O}]_4 \cdot 7\text{THF} \cdot \text{LiCl}$.

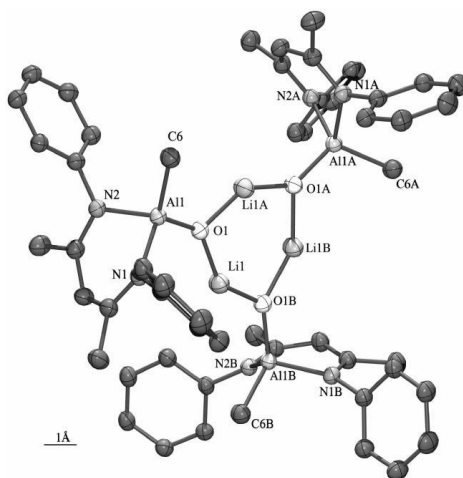


La geometría de los átomos de aluminio y de los átomos de litio en los tres compuestos es pseudotetraédrica. En el caso del derivado $[\text{AlLiMe}_2\text{O}(\text{thf})_2]_2$ la nuclearidad es Al_2Li_2 . Para el compuesto $[\text{AlLiPh}_2\text{O}(\text{thf})_2]_3$ la nuclearidad es Al_3Li_3 , mientras que en el compuesto $[\text{AlLiMe}_2\text{O}]_4 \cdot 7\text{THF} \cdot \text{LiCl}$ es Al_4Li_4 .

En 2007, Roesky y colaboradores continuaron este estudio, pero cambiando el precursor de litio a $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$, y utilizando como compuesto

de aluminio $[\text{AlMe}(\text{OH})(\text{L})]$, donde $\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]_2$. De este modo obtuvieron el derivado heterometálico $[\text{AlLiMe}(\text{O})(\text{L})]_3$ (Figura 28).⁸¹

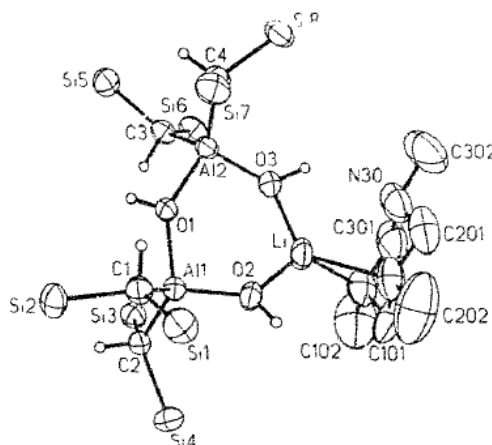
Figura 28. Estructura de $[\text{AlLiMe}(\text{O})(\text{L})]_3$.



La nuclearidad en este compuesto es Al_3Li_3 . Los átomos de aluminio presentan un entorno pseudotetraédrico, mientras que los átomos de litio muestran una inusual geometría dicoordinada con un ángulo de enlace $\text{O}(1)\text{--Li}(1)\text{--O}(1\text{B})$ de $142,2(2)^\circ$.

Sin embargo, no siempre se producía dicha desprotonación del grupo hidroxilo. Werner Uhl y colaboradores observaron que al llevar a cabo la reacción de $[\text{Al}(\text{OH})\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_3$ con Li^iBu , en lugar de desprotonarse el grupo hidroxilo, obtenían el compuesto $[\text{Al}_2\text{Li}(\mu\text{-OH})_3(\text{CH}_2\text{NMe})_3\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ que contiene un heterociclo de seis miembros Al_2LiO_3 donde los tres grupos hidroxilo actúan de puentes entre el átomo de litio y los dos átomos de aluminio (Figura 29).⁸²

Figura 29. Estructura de $[\text{Al}_2\text{Li}(\mu\text{-OH})_3(\text{CH}_2\text{NMe})_3\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]_n$.

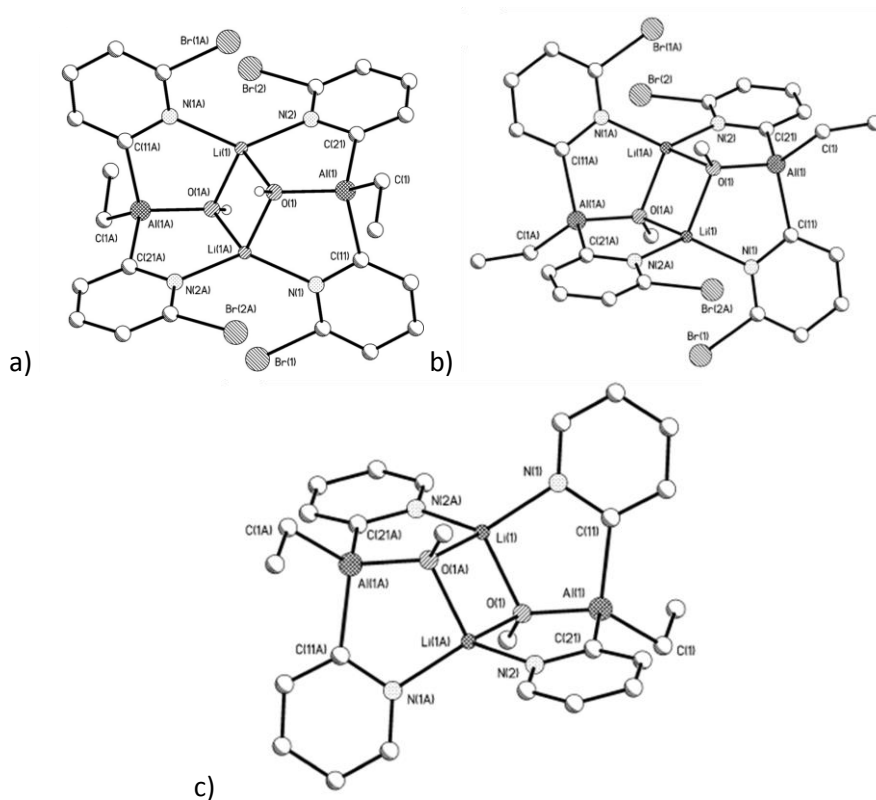


La nuclearidad en este compuesto es Al_2Li . En este caso tanto los átomos de aluminio como los de litio presentan una geometría pseudotetraédrica.

Finalmente, en 2015 el grupo de Dominic S. Wright sintetizó compuestos heterometálicos de aluminio y litio unidos por grupos hidroxilo obtenidos a partir de procesos de hidrólisis controlada de compuestos aluminato de litio precursores. De este modo han sintetizado los derivados $[\text{AlLiEt}(\text{OH})(6\text{-Br-2-py})_2]_2$, $[\text{AlLiEt}(\text{OMe})(6\text{-Br-2-py})_2]_2$ y $[\text{AlLiEt}(\text{OMe})(2\text{-py})_2]_2$ donde 2-py = 2-piridilo (Figura 30).⁹¹

En los tres compuestos se observa que la nuclearidad es Al_2Li_2 . Además, todos los átomos de aluminio y de litio presentan una geometría pseudotetraédrica.

Figura 30. Estructuras de a) $[\text{AlLiEt}(\text{OH})(6\text{-Br-2-py})_2]_2$, b) $[\text{AlLiEt}(\text{OMe})(6\text{-Br-2-py})_2]_2$, c) $[\text{AlLiEt}(\text{OMe})(2\text{-py})_2]_2$.



El análisis de todas las estructuras comentadas en esta revisión de derivados heterometálicos de aluminio y litio unidos por un ligando oxígeno dador nos lleva a concluir que se han preparado compuestos con nuclearidades Al:Li: 1:1, 2:1, 2:2, 3:3, 4:4 y 6:2. Además se conoce un compuesto con nuclearidad Al:Li:B = 2:2:2. En todas las estructuras el entorno del átomo de aluminio es siempre pseudotetraédrico, mientras que el entorno del átomo de litio, si bien el más frecuente es pseudotetraédrico, también se han descrito casos donde puede ser dicoordinado o tricoordinado.

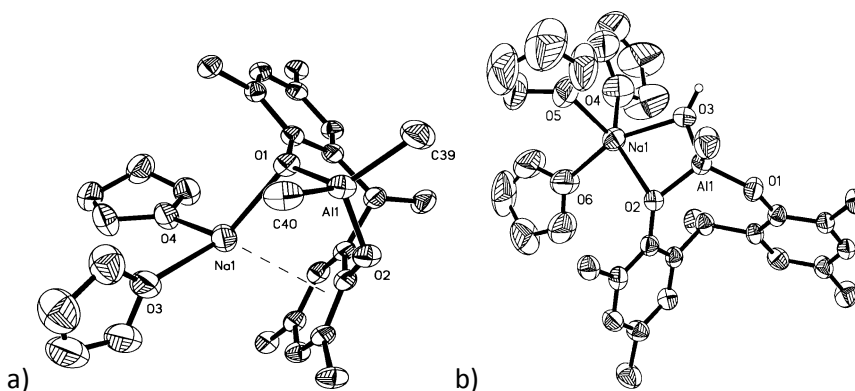
2.1.2. Compuestos aluminato de sodio.

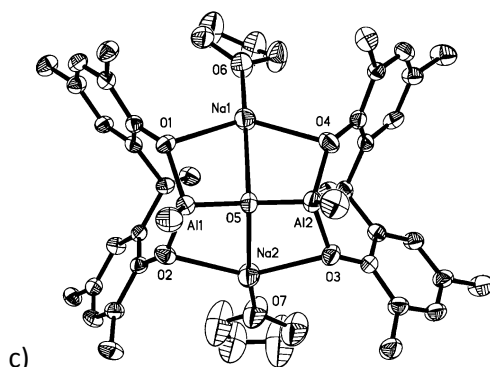
2.1.2.1. Compuestos con grupos arilóxido puente.

Cabe señalar que se conocen muchos menos ejemplos de compuestos heterometálicos de aluminio y sodio que de aluminio y litio.

En 2010 el grupo de Jincai Wu sintetizó los derivados arilóxido de aluminio y sodio $[\text{AlNaMe}_2(\text{EDBP})(\text{thf})_2]$ (Figura 31.a) y $[\text{AlNaMe}(\mu_2\text{-OH})(\text{EDBP})(\text{thf})_3]$ (Figura 31.b), donde EBDP = 2,2-etilidenobis(4,6-di-*terc*-butilfenóxido), que son catalizadores activos en procesos de polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos. Además, sintetizaron el primer complejo éter corona inversa $[\text{Al}_2\text{Na}_2(\text{O})(\text{EDBP})_2(\text{thf})_2]$ (Figura 31.c) con ligandos fenol voluminosos a partir de la hidrólisis de $[\text{AlNaMe}_2(\text{EDBP})(\text{thf})_2]$ o de la condensación de $[\text{AlNaMe}(\mu_2\text{-OH})(\text{EDBP})(\text{thf})_3]$.⁹²

Figura 31. Estructuras de a) $[\text{AlNaMe}_2(\text{EDBP})(\text{thf})_2]$, b) $[\text{AlNaMe}(\mu_2\text{-OH})(\text{EDBP})(\text{thf})_3]$, c) $[\text{Al}_2\text{Na}_2\text{Me}_2(\text{O})(\text{EDBP})_2(\text{thf})_2]$.

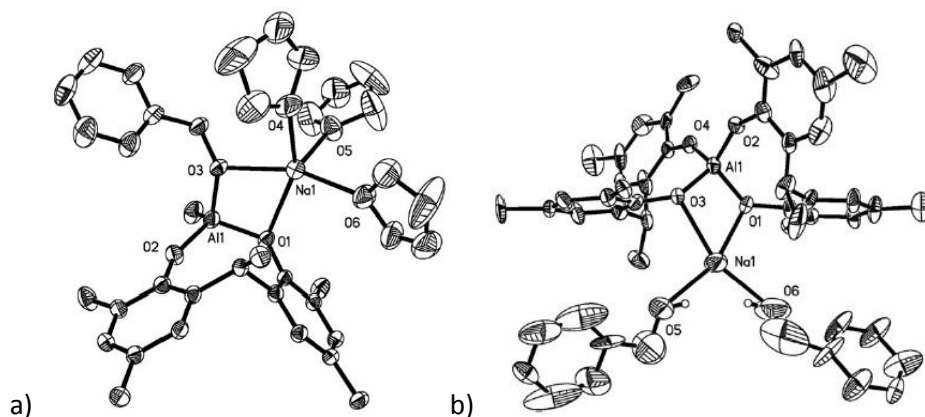




En $[\text{AlNaMe}_2(\text{EDBP})(\text{thf})_2]$ (Figura 31.a) observamos que tanto el átomo de aluminio como el átomo de sodio presentan una geometría pseudotetraédrica. Cabe destacar que en el caso del átomo de sodio, su esfera de coordinación se estabiliza con una interacción π con el grupo arilo del ligando. En $[\text{AlNaMe}(\mu_2\text{-OH})(\text{EDBP})(\text{thf})_3]$ (Figura 31.b) podemos observar que el átomo de aluminio presenta un entorno pseudotetraédrico, mientras que el átomo de sodio está pentacoordinado. Mientras que, en $[\text{Al}_2\text{Na}_2\text{Me}_2(\text{O})(\text{EDBP})_2(\text{thf})_2]$ (Figura 31.c), tanto los átomos de sodio como los de aluminio presentan una geometría pseudotetraédrica y la nuclearidad del compuesto es Al_2Na_2 .

Este mismo grupo también ha sintetizado los compuestos heterometálicos $[\text{AlNaMe}(\text{EDBP})(\mu_2\text{-OBn})(\text{thf})_3]$ y $[\text{AlNa}(\text{EDBP})_2(\text{BnOH})_2]$ utilizando de nuevo el ligando EDBP, con el fin de utilizarlos en procesos de polimerización por apertura de anillo de ϵ -caprolactona. Las estructuras de ambos compuestos se recogen en la figura 32. Sólo $[\text{AlNaMe}(\text{EDBP})(\mu_2\text{-OBn})(\text{thf})_3]$ resultó ser un catalizador activo para dicho proceso de polimerización.⁸⁸

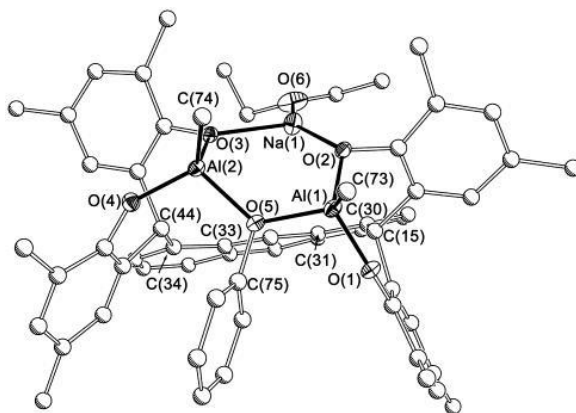
Figura 32. Estructuras de a) $[\text{AlNaMe}(\text{EDBP})(\mu_2\text{-OBn})(\text{thf})_3]$, b) $[\text{AlNa}(\text{EDBP})_2(\text{BnOH})_2]$.



En ambos compuestos con nuclearidad AlNa el átomo de aluminio presenta un entorno pseudotetraédrico; sin embargo en el primer caso el átomo de sodio está pentacoordinado y en el segundo tetracoordinado.

Por otro lado, Andrew Cottone y Michael J. Scott en el año 2002 sintetizaron compuestos de aluminio con un ligando tetrafenólico, obteniendo el compuesto heterometálico $[\text{Al}_2\text{NaMe}_2\text{L}(\text{OPh})(\text{OEt}_2)]$ ($\text{L} = 4,4',4'',4'''$ -tetra-*tert*-butil-6,6',6'',6'''-tetra-*tert*-butil-2,2',2'',2'''-(1,8-antracenometanodiil) tetrafenóxido) cuya estructura se recoge en la figura 33. Estudiaron este tipo de compuestos porque, como se ha dicho anteriormente, los derivados de aluminio habían mostrado ser buenos cocatalizadores en polimerización de olefinas, y ligandos tan impedidos estéricamente podrían facilitar la obtención de especies de nuclearidad controlada.⁹³

Figura 33. Estructura de $[\text{Al}_2\text{NaMe}_2\text{L(OPh)}(\text{OEt}_2)]$.



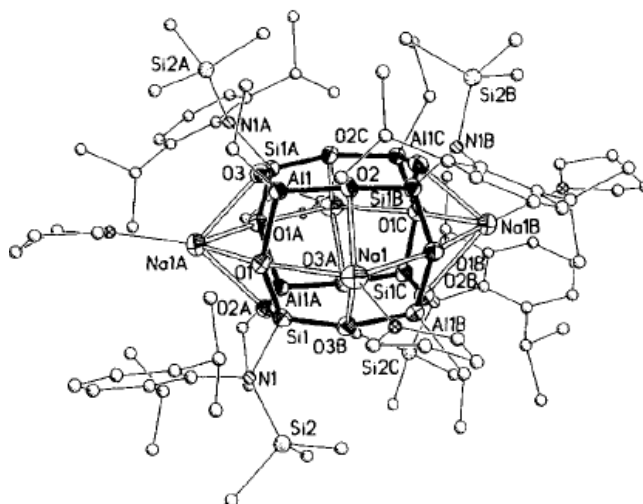
En este compuesto los átomos de aluminio presentan un entorno pseudotetraédrico, mientras que el átomo de sodio está tricoordinado. La nuclearidad de este compuesto es Al_2Na .

El análisis de las estructuras de los compuestos que aparecen en este apartado nos permite concluir que se han preparado derivados con nuclearidades $\text{Al}:\text{Na}$: 1:1, 2:1 y 2:2. En todas las estructuras el átomo de aluminio presenta un entorno pseudotetraédrico, mientras que el átomo de sodio puede presentar entornos tricoordinados, tetracoordinados (pseudotetraédricos) y pentacoordinados.

2.1.2.2. Compuestos con grupos OR puente (R = alquilo, heteroátomo).

De este tipo de compuestos únicamente se han descrito aluminosilicatos y aluminofosfatos. En particular, el grupo de Herbert W. Roesky obtuvo el primer aluminosilicato de sodio soluble en disolventes orgánicos comunes como son THF, Et_2O o tolueno, el derivado $[\text{Al}_4\text{Na}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Et}_4\text{R}_4(\text{thf})_4]$ donde $\text{R} = (2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\text{N}$ (Figura 34).⁹⁴

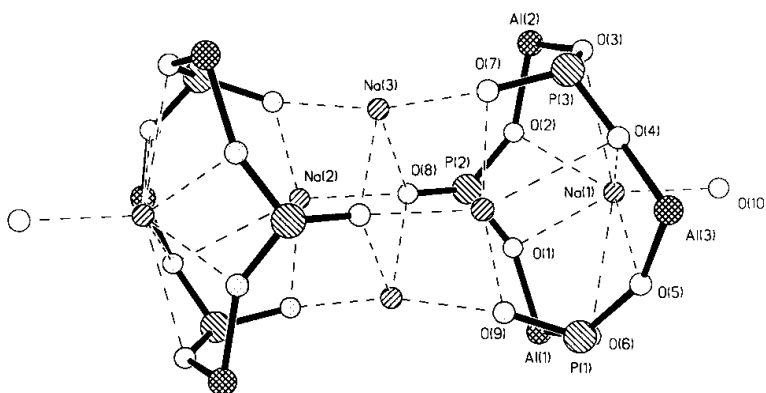
Figura 34. Estructura de $[\text{Al}_4\text{Na}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Et}_4\text{R}_4(\text{thf})_4]$, $\text{R} = (2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\text{N}$.



La nuclearidad de este compuesto es Al_4Na_4 . Los átomos de aluminio presentan entornos pseudotetraédricos, mientras que los átomos de sodio están pentacoordinados.

De similares características resultaron ser los aluminofosfatos $[\text{Al}_3\text{Na}_3\text{Et}_6(^t\text{BuPO}_3)_3(\text{thf})]_2$ preparados también por Roesky y colaboradores en 1998 como se muestra en la figura 35.⁹⁵

Figura 35. Estructura de $[\text{Al}_3\text{Na}_3\text{Et}_6(^t\text{BuPO}_3)_3(\text{thf})]_2$.



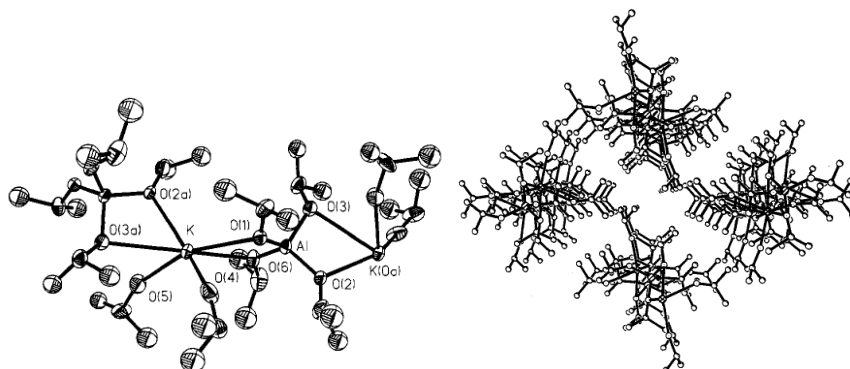
En este caso, la nuclearidad es Al_3Na_3 . Mientras que los átomos de aluminio presentan un entorno pseudotetraédrico, los átomos de sodio están heptacoordinados.

El análisis de las estructuras de los compuestos comentados en la revisión que se recoge en este apartado nos llevan a observar que se han preparado derivados de aluminio y sodio unidos por un ligando oxígeno dador con las siguientes nuclearidades Al:Na: 3:3 y 4:4. En ambas estructuras el átomo de aluminio presenta un entorno pseudotetraédrico, mientras que el átomo de sodio puede presentar entornos pentacoordinados y heptacoordinados.

2.1.3. Compuestos aluminato de potasio.

El compuesto $[\text{KAl}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ había sido sintetizado y publicado en 1929⁹⁶ y se utilizaba como producto de partida para preparar complejos catiónicos de metales pesados estabilizados por el grupo aniónico $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_4]^-$. Sin embargo, su estructura se mantenía desconocida. John W. Gilje y colaboradores estudiando este tipo de reacciones obtuvieron monocristales del compuesto $[\text{AlK}(\text{O}^i\text{Pr})_4(^i\text{PrOH})_2]_n$ cuya estructura fue caracterizada por difracción de Rayos X y se muestra en la figura 36.⁹⁷

Figura 36. Diagrama ORTEP de una porción del polímero $[\text{AlK}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{}^i\text{PrOH})_2]_n$ y diagrama de empaquetamiento visto desde el eje cristalográfico c .



En la figura se observa que el átomo de aluminio posee un entorno pseudotetraédrico, mientras que el átomo de potasio está hexacoordinado.

Por otra parte, Werner Uhl y colaboradores observaron que al hacer reaccionar $[\text{AlMe}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ con 2-metoxietóxido de potasio en DME obtenían el glicolato de aluminio y potasio que se observa en la figura 37.a. Sin embargo, si el precursor de aluminio era $[\text{AlCl}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$, obtenían el glicolato mostrado en la figura 37.b. Finalmente, cambiando el precursor de potasio a glicolato de dipotasio y utilizando $[\text{AlCl}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$, se formaba un polímero de coordinación monodimensional (Figura 37.c).^{98,99}

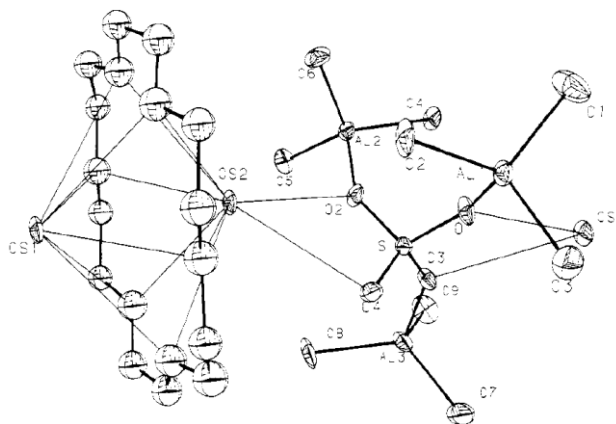
Podemos observar en los tres compuestos que los átomos de aluminio y de potasio presentan un entorno pseudotetraédrico.

El análisis de las estructuras de los compuestos recogidos en la revisión que aparece en este apartado muestra que en todos los casos se obtiene la nuclearidad $\text{Al}:\text{K} = 1:1$, salvo en un caso que es una estructura polimérica siendo la relación $n:n$. Se observa que no hay compuestos donde el grupo puente sea un arilóxido. En todas las estructuras el entorno del átomo de aluminio es siempre pseudotetraédrico, mientras que el entorno del átomo de potasio puede ser tetracoordinado (pseudotetraédrico) o hexacoordinado (pseudooctaédrico).

2.1.4. Compuestos aluminato de cesio.

Jerry L. Atwood y colaboradores llevaron a cabo la síntesis del compuesto $[\text{Al}_3\text{Cs}_2\text{Me}_9(\text{SO}_4)(18\text{-corona-6})]$, que cristaliza como una cadena infinita (sulfato/aluminio)cesio(18-corona-6)cesio(sulfato/aluminio) (Figura 38).¹⁰⁰

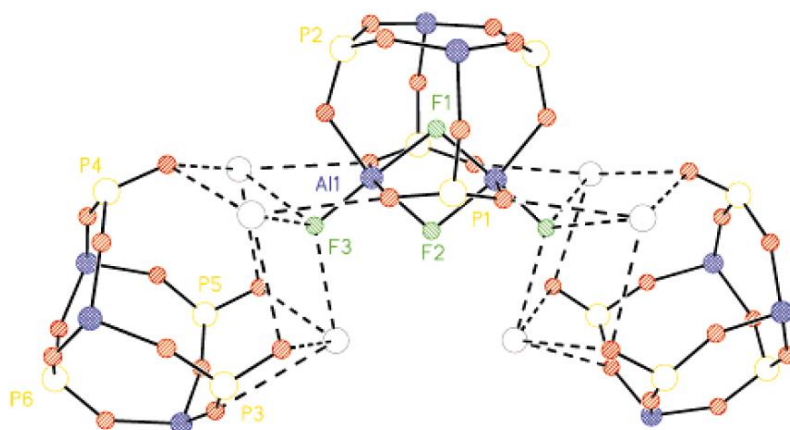
Figura 38. Diagramas ORTEP de $[\text{Al}_3\text{Cs}_2\text{Me}_9(\text{SO}_4)(18\text{-corona-6})]$.



Los átomos de aluminio presentan en esta estructura una geometría pseudotetraédrica, mientras que los átomos de cesio están nonacoordinados considerando que hay una interacción Cs...Cs.

Por otro lado, Herbert W. Roesky y colaboradores, interesados por la múltiples aplicaciones de los aluminofosfatos, como especies catalíticas, absorbentes, intercambiadores de iones, etc., sintetizaron el derivado aluminofosfato de cesio $[\text{Al}_3\text{Cs}_3\text{Bu}_3\text{F}(\text{tBuPO}_3)_4(\text{thf})_3]_2[\text{Al}_4\text{Bu}_2(\mu\text{-F})_2(\text{tBuPO}_3)_4]$ (Figura 39).¹⁰¹

Figura 39. Diagrama ORTEP de $[\text{Al}_3\text{Cs}_3\text{Bu}_3\text{F}(\text{tBuPO}_3)_4(\text{thf})_3]_2[\text{Al}_4\text{Bu}_2(\mu\text{-F})_2(\text{tBuPO}_3)_4]$.



En este compuesto los átomos de aluminio presentan dos entornos diferentes: dos pseudooctaédricos y ocho pseudotetraédricos. Sin embargo, los átomos de cesio presentan un único entorno pseudotetraédrico.

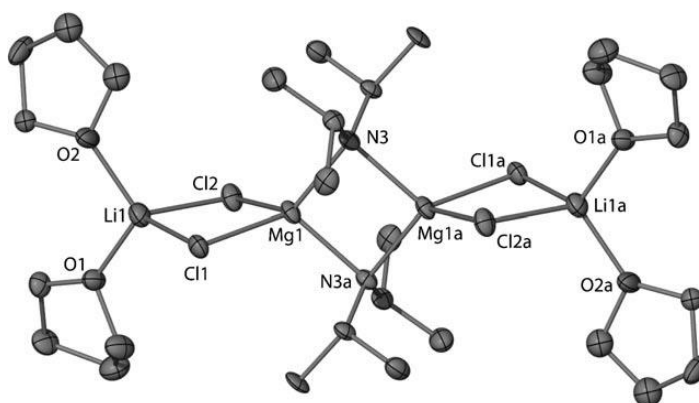
En la revisión de compuestos que se recoge en este apartado observamos que hay una estructura polimérica donde la relación de nuclearidades Al:Cs es 3n:2n, mientras que en la otra estructura la nuclearidad Al:Cs es 10:6. En estos compuestos los átomos de aluminio no sólo presentan

el típico entorno pseudotetraédrico, sino que también se observan entornos pseudooctaédricos. Asimismo, los entornos de los átomos de cesio pueden ser tetracoordinados (pseudotetraédricos) o nonacoordinados.

2.2. Compuestos heterometálicos en disolución.

Uno de los aspectos importantes que nos hemos planteado en nuestro estudio experimental es conocer si las estructuras en estado sólido de los compuestos preparados se mantienen en disolución, puesto que ha sido descrito que los compuestos heterometálicos no siempre conservan su estructura de estado sólido cuando se disuelven. Por ejemplo, en el grupo de Robert Mulvey, en 2010 estudiaron el comportamiento del reactivo turbo-Grignard $[\text{LiMg}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-DA})(\text{thf})_2]_2$, del cual conocían su estructura en estado sólido (Figura 40).¹⁰²

Figura 40. Estructura de $[\text{LiMg}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-DA})(\text{thf})_2]_2$.



Al realizar la caracterización por espectroscopía de RMN de este cristal en THF- d_8 observaron que coexistían tres especies en disolución en equilibrio

dinámico, por lo que el compuesto no retenía su estructura de estado sólido en disolución.

Así pues, para examinar el comportamiento de estas especies en disolución se pueden llevar a cabo estudios de RMN de difusión bidimensional DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy).

La medida de la difusión se realiza observando la atenuación de las señales de RMN durante un experimento de gradiente de campo pulsado (PFG). El grado de atenuación es función de la amplitud del pulso de gradiente magnético (G) y se produce a una velocidad proporcional al coeficiente de difusión (D) de la molécula. Como resultado se genera un espectro bidimensional donde las señales se separan en función de sus coeficientes de difusión.^{103,104}

La intensidad de la señal de un experimento de resonancia dado decae de acuerdo con la ecuación de Stejskal-Tanner:

$$I_g = I_o \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D)$$

donde I_g e I_o son las intensidades de la señal en presencia y ausencia de los gradientes de campo pulsados, repectivamente; γ es el radio girométrico (rad s g^{-1}); g es la fuerza de los gradientes de difusión (gauss cm^{-1}); D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); δ es la longitud de los gradientes de difusión; y Δ es el tiempo de separación entre los bordes delanteros de los dos gradientes pulsados de difusión.

Los coeficientes de difusión se obtienen normalmente midiendo la pendiente en la relación lineal siguiente:

$$\ln(I_g/I_o) = -\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D$$

La ecuación de Stokes-Einstein relaciona el coeficiente de difusión (D) de una molécula con su radio hidrodinámico (r_H) y, como se muestra, son inversamente proporcionales:¹⁰⁵

$$D = kT/6\pi\eta r_H$$

donde k es la constante de Boltzman; T es la temperatura; η es la viscosidad. Sin embargo, esta ecuación es estrictamente válida sólo para moléculas esféricas de tamaño mucho mayor que el del disolvente. A pesar de esta limitación, se han aplicado con éxito este tipo de estudios a derivados organolitados¹⁰⁵ y especies heterometálicas.¹⁰² Además, asumiendo esta aproximación esférica y que el volumen de un agregado es proporcional a su peso molecular, las medidas de difusión pueden ser usadas para deducir teóricamente el peso molecular de moléculas estudiadas.

La relación entre el coeficiente de difusión (D) de una molécula y su volumen (V) puede ser fácilmente linearizada mediante la expresión **$\log D = M \log V + B$** . Además si asumimos la aproximación de que el volumen de una molécula (V) es proporcional a su peso molecular, podemos aplicar también la expresión **$\log D = M \log PM + B$** .

Los experimentos de difusión son muy sensibles a las condiciones experimentales, por lo que fluctuaciones de la temperatura, de la convección y cambios de viscosidad producirán variaciones en el valor del coeficiente de difusión de un experimento a otro para la misma molécula.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

Este problema se soluciona usando patrones internos de tamaño conocido y midiendo sus coeficientes de difusión, generándose así una recta de correlación con los datos de difusión obtenidos para los patrones. A partir de las rectas de correlación, sustituyendo el valor del logaritmo del coeficiente

de difusión del compuesto, se obtiene el peso molecular experimental.^{105,108} Entonces, se calcula el error siguiendo la fórmula: $\text{Error} = [(PM_t - PM_{\text{exp}})/PM_t] \times 100$. Se ha aceptado generalmente que cuando el valor de R^2 de la curva de calibrado es mayor de 0,97, el error puede oscilar entre -10 % y +10% y, entonces, se considera que la fórmula propuesta se corresponde con la estructura presente en disolución.¹⁰⁹

Para el uso de patrones internos hay una serie de requisitos: deben ser inertes con los derivados en disolución, sus señales no deben solapar con la de los compuestos en estudio, deben ser solubles en los disolventes deuterados a usar y poseer distintos pesos moleculares abarcando un amplio rango.¹⁰² De esta forma, diremos que un espectro DOSY-2D tiene alta resolución cuando los componentes presentes en la mezcla tengan coeficientes de difusión diferentes y cuando sus señales no se solapen.¹⁰⁴

3. Objetivos

El objetivo fundamental de este trabajo es la preparación y caracterización de nuevos derivados organometálicos de aluminio del tipo $[AlCl_xMe_y(OAr)_z]_n$ y compuestos heterometálicos de aluminio y un metal alcalino $[AlMMe_x(OAr)_y]_n$. Una vez sintetizados y caracterizados se aborda el estudio de su aplicación como catalizadores en procesos de polimerización por apertura de anillo y de polimerización de acrilatos.

Como reactivos de partida nos interesan los derivados $[AlCl_xMe_{3-x}]_n$ y fenoles funcionalizados. Se busca la preparación de compuestos con ligandos arilóxido funcionalizados porque se pretende analizar la influencia de los sustituyentes en la estabilidad y reactividad de los compuestos formados.

Para alcanzar esta meta se establecieron los siguientes objetivos:

- Utilizar los derivados de aluminio $[AlMe_3]_2$ y $[AlClMe_2]_2$ como reactivos de partida para llevar a cabo la síntesis de los diferentes compuestos. Así se podrán observar las diferencias estructurales y de reactividad de los compuestos formados según cuál sea el precursor de aluminio que se utilice.
- Analizar el efecto de la presencia de los grupos funcionales en el anillo de los ligandos arilóxido con diferentes características electrónicas y estéricas. Para ello se utilizarán los ligandos 2,6-dimetoxifenóxido, 3,5-dimetoxifenóxido, pentafluorofenóxido y 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido. Esto nos permitirá analizar las diferencias estructurales y de reactividad de las especies obtenidas dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes ya sean electrodonadores, electroattractores o con un gran impedimento estérico.

- Estudiar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en procesos de polimerización de los monómeros polares: óxido de ciclohexeno, L-lactida, metilmetacrilato o glicidilmetacrilato. Asimismo, se analizarán los diferentes mecanismos de polimerización según sean compuestos homometálicos o heterometálicos.

La determinación estructural de los compuestos cristalinos formados y el análisis detallado de las interacciones que dan lugar a las estructuras también son parte fundamental de este trabajo. Al igual que la determinación estructural de dichos compuestos en disolución. Asimismo, se caracterizarán los polímeros obtenidos.

Para presentar el trabajo realizado, la Memoria se distribuye de la siguiente manera:

- La Introducción es una revisión básica de los conceptos que se utilizan a lo largo de la Memoria y se lleva a cabo un repaso del comportamiento químico y de los métodos de síntesis de los compuestos de aluminio así como de los compuestos heterometálicos de aluminio y metal alcalino. Además, se resumen las principales aplicaciones y estructuras cristalinas de los compuestos heterometálicos recogidos en la bibliografía.

- El Capítulo 1 se centra en la síntesis y caracterización espectroscópica y estructural de compuestos de aluminio con ligandos arilóxido funcionalizados. Tras una introducción de los estudios previos de nuestro grupo de investigación y de las aplicaciones de los ligandos arilóxido que son utilizados, se detallan los resultados obtenidos.

- El Capítulo 2 se centra en la síntesis y caracterización de compuestos homometálicos de metal alcalino y aluminato de metales alcalinos. Tras una breve introducción se describen los resultados obtenidos, para luego finalizar

con un análisis de la influencia de la naturaleza del metal alcalino y de los ligandos en las propiedades químicas y estructurales de los derivados preparados.

- En el Capítulo 3 se incluyen los resultados obtenidos en las reacciones catalíticas de polimerización de óxido de ciclohexano, L-lactida y poliglicidilmetacrilato cuando se emplean los compuestos descritos en el Capítulo 1 como catalizadores. También se detallan los resultados de la actividad catalítica en reacciones de polimerización de metilmetacrilato y glicidilmetacrilato de los compuestos descritos en el Capítulo 2. A lo largo del capítulo se discute la influencia de distintos factores como la temperatura, disolvente, ligando y centro metálico de los catalizadores en la actividad catalítica que exhiben y en la estructura de los polímeros formados. Para finalizar se presenta un estudio preliminar de activación de CO₂.

- En la Parte experimental se describen las condiciones generales de trabajo experimental empleadas a lo largo de la Tesis Doctoral, además de la preparación de todos los compuestos sintetizados y de las reacciones catalíticas de polimerización.

- En Conclusiones se recogen las conclusiones más importantes que se pueden obtener de los resultados discutidos a lo largo de la Memoria.

- En Summary and conclusions se presenta un resumen en inglés de los resultados recogidos a lo largo de la Memoria. Consta de una introducción, además de la discusión de los resultados más importantes y las conclusiones que se pueden extraer de los mismos.

- Por último, se incluyen dos anexos con una selección de los espectros de RMN de los compuestos descritos y de los experimentos de DOSY-2D realizados durante la Memoria.

Introducción.

I. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS HOMOMETÁLICOS DE ALUMINIO.

1. Introducción y antecedentes.

Como se ha comentado en la introducción, los compuestos de aluminio con ligandos arilóxido son de gran interés desde el punto de vista de su comportamiento químico, pues han mostrado ser catalizadores activos en procesos de síntesis orgánica. Por ejemplo, son útiles en reacciones de hidroxialquilación, aldolización y alquilación estereoselectiva de compuestos carbonilo, hidrocianación, cianosililación, hidrofosfonilación, reducción Meerwein-Ponndorf-Verley, oxidación Oppenauer, etc.¹¹⁰ Además, son catalizadores activos en procesos de polimerización por apertura de anillo de monómeros polares. Por otra parte, estos compuestos resultan también muy interesantes desde el punto de vista estructural, puesto que pueden formar especies de diferente nuclearidad dependiendo no sólo de la naturaleza de los ligandos, sino también de las condiciones de reacción como son, por ejemplo, el disolvente y la temperatura.

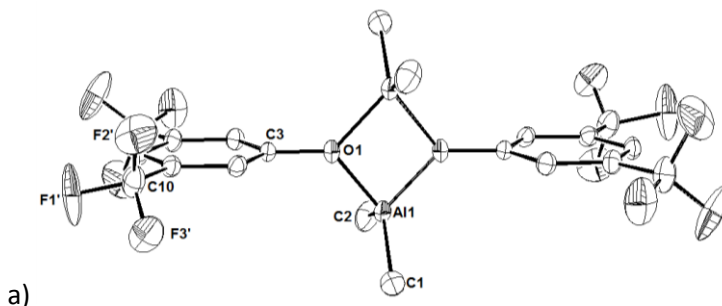
Dentro de los compuestos con ligandos arilóxido, cuando se planteó este proyecto, en la bibliografía se encontraban pocos ejemplos de compuestos de aluminio con anillos arilo funcionalizados. En los ejemplos descritos, los anillos arilo se presentaban principalmente sin sustituyentes o con sustituyentes alquilo. De ellos, en los últimos años, los compuestos arilóxido con sustituyentes alquilo han sido los que más se han estudiado, pues se ha observado que son catalizadores o cocatalizadores muy activos.¹¹⁰⁻¹¹⁴ De ahí nuestro interés en la síntesis de compuestos organometálicos de aluminio con ligandos arilóxido funcionalizados.

Para sintetizar este tipo de compuestos, se ha observado que la adición controlada de un fenol a un compuesto alquilo de aluminio representa un método general eficaz.¹⁹ Esta vía de síntesis está favorecida porque la energía de disociación del enlace Al-C (267,7 kJ/mol) es menor que la del enlace Al-O (501,9 ± 10,6 kJ/mol).¹¹⁵

En este sentido, en nuestro grupo de investigación hemos sintetizado y caracterizado compuestos arilóxido de aluminio utilizando 3,5-bis(trifluorometil)fenóxido como ligando.¹¹⁶

En estos estudios se ha observado que al llevar a cabo la reacción de $[\text{AlMe}_3]_2$ con 3,5-bis(trifluorometil)fenol en hexano a temperatura ambiente, se puede obtener el compuesto dinuclear $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ o trinuclear $\{[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]\}$ de aluminio (Figura 1.1), dependiendo del tiempo de reacción y la relación molar de cada uno de los reactivos de partida. Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo en tolueno se obtiene la especie tetranuclear $\{[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2\}$, cuyo diagrama ORTEP también aparece recogido en la figura 1.1.

Figura 1.1. Diagramas ORTEP de los compuestos de aluminio a) $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$, b) $\{[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]\}$, c) $\{[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2\}$.



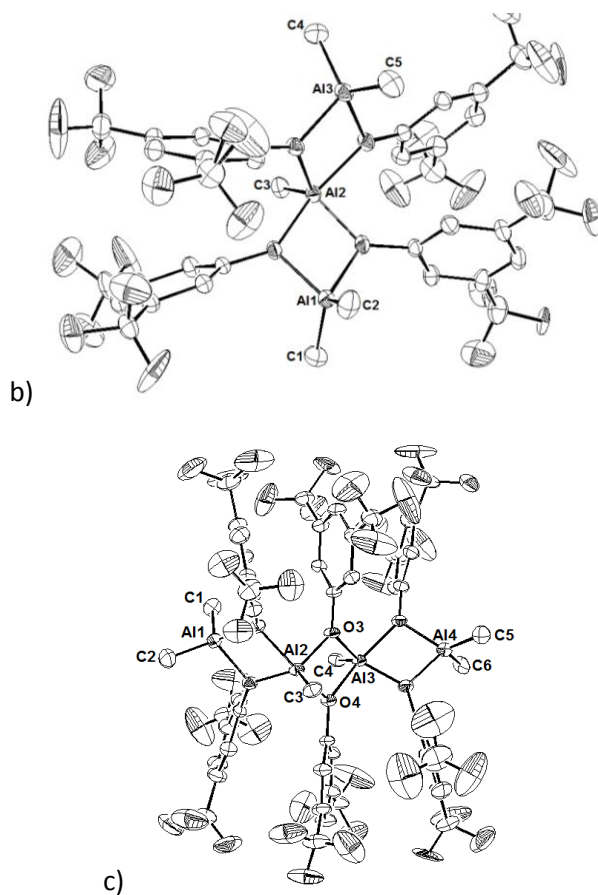
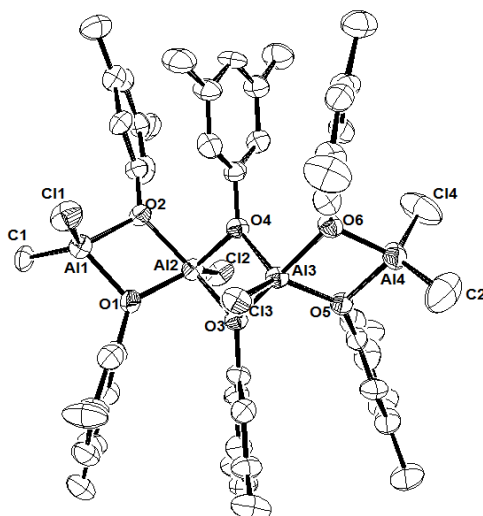


Figura 1.2. Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{AlClMe}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlCl}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$. Los átomos de flúor han sido eliminados por claridad.

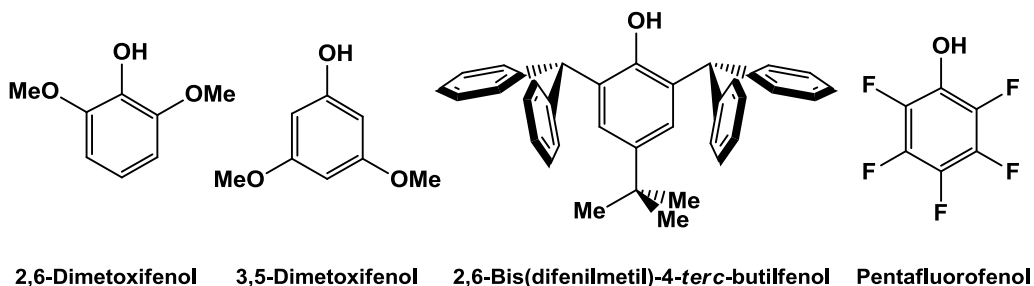


Al cambiar el precursor de aluminio a $[\text{AlClMe}_2]_2$, en hexano e independientemente de la estequiometría, se forma directamente la especie tetranuclear $\{[\text{AlClMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlCl}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2\}$ (Figura 1.2).

Estos derivados son muy activos en procesos de polimerización por apertura de anillo de óxidos de alqueno.¹¹⁶

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con el ligando 3,5-bis(trifluorometil)fenóxido, decidimos ampliar los estudios a otros fenoles funcionalizados con grupos de distintas características electrónicas y estéricas, y situados en diferentes posiciones en el anillo con el objeto de analizar cómo influyen estas características en la nuclearidad de los compuestos formados, en su comportamiento químico y en su actividad catalítica. Los fenoles seleccionados como precursores de ligandos arilóxido se recogen en la figura 1.3. Como se observa, se trata de ligandos con sustituyentes electrodonadores poco voluminosos (precursores: 2,6-dimetoxifenol y 3,5-dimetoxifenol), sustituyentes electrodonadores voluminosos (precursor: 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol), o sustituyentes electroattractores (precursor: pentafluorofenol).

Figura 1.3. Relación de fenoles.



A continuación se hace una breve introducción sobre el comportamiento de estas especies como ligandos.

1.1. Ligandos arilóxido con sustituyentes electrodoadores poco voluminosos.

Los precursores escogidos con sustituyentes electrodoadores poco voluminosos son el 2,6-dimetoxifenol y el 3,5-dimetoxifenol.

1.1.1. 2,6-Dimetoxifenol.

A partir de 2,6-dimetoxifenol se puede generar el grupo 2,6-dimetoxifenóxido, que puede actuar como ligando puente entre dos metales. Además, la presencia de dos grupos OMe en las posiciones *orto*- permite que los pares de electrones libres de esos oxígenos interaccionen con los metales, estabilizando su esfera de coordinación.

Debido a estas características, este ligando ha sido utilizado para diversas aplicaciones. Por ejemplo, en la bibliografía se describe que 2,6-dimetoxifenol ha sido empleado en la caracterización de derivados tetrahidroborato de magnesio. En la especie formada $[\text{Mg}\{(2,6\text{-OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}(\text{BH}_4)(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$, thf) este ligando se coordina a magnesio, estabilizando su entorno metálico.^{[117](#)}

Otro ejemplo es la síntesis de hidrazidas, que son intermedios muy útiles en la preparación de compuestos de gran valor industrial y biológico. Se ha observado que derivados organometálicos de estaño con un ligando 2,6-dimetoxifenóxido reaccionan a temperatura ambiente con azodicarboxilato de dietilo y azodicarboxilato de bis(2,2,2-tricloroetilo) en Et_2O , en presencia de

perclorato de litio para obtener las correspondientes fenilhidrazidas.¹¹⁸ Los derivados arilóxido de estaño han mostrado ser útiles en la formación de fenilviniléteres, donde, gracias a los grupos metóxido que 2,6-dimetoxifenóxido posee en la posición *orto*-, no permite la introducción del grupo vinilo en la posición *orto*- del anillo y da más selectivamente el fenilviniléter como producto.¹¹⁹

También se ha utilizado el ligando 2,6-dimetoxifenóxido en polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo de dicitopentadieno en sistemas donde el catalizador es $[\text{WO}_n\text{Cl}_x\{(\text{2,6-OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_{4-x}]$ ($n = 0,1$).^{120,121} En estos catalizadores, los anillos arilóxido permiten la combinación de centros metálicos actuando de ligandos puente y frustrando así la descomposición del catalizador. Para que se produzca la polimerización, el átomo de wolframio debe reducirse de +6 a +5, y se ha observado que, comparado con otros ligandos arilóxido, la reacción de polimerización es más favorable cuando los sustituyentes son grupos metóxido en lugar de grupos metilo o isopropilo.^{120,121}

El ligando 2,6-dimetoxifenóxido ha sido utilizado también para la síntesis de compuestos arilóxido monociclopentadienilo de titanio, pues son útiles en las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono, incluyendo las ciclaciones de eninos y dienos. Así pues, al usar los derivados arilóxido monociclopentadienilo de titanio $[\text{CpTiCl}_2(\text{OAr})]$ o $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$, y en particular cuando el arilóxido es el 2,6-dimetoxifenóxido, se ha conseguido ciclocarbonilar catalíticamente eninos con sustituyentes fenilo.¹²² Además, estos compuestos de titanio también han mostrado ser activos en polimerización de olefinas.^{123,124}

Recientemente el grupo 2,6-dimetoxifenóxido se ha usado como ligando puente entre átomos de disprosio, generando las especies

$[\text{Dy}_6(\text{L}_1)_6(\text{L}')_6(\text{OCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ y $[\text{Dy}_6(\text{L}_2)_6(\text{L}')_6(\text{OCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ donde L_1 proviene del ácido piválico, L_2 del ácido 3,5-dinitrobenzoico y L' del 2,6-dimetoxifenol. Estos compuestos son estables porque el átomo de disprosio completa la esfera de coordinación debido a que posee una interacción con un grupo OMe del ligando 2,6-dimetoxifenóxido. Así, se han preparado imanes monomoleculares cristalinos y se ha observado cómo cambia su magnetismo según se introduzcan ligandos con sustituyentes electrodonadores o electroattractores.^{[125](#)}

Finalmente, se ha patentado el uso del derivado $[\text{AlMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]$ como cocatalizador cuando un complejo porfirina de aluminio actúa como catalizador en la polimerización de algunos monómeros polares.^{[111](#)}

1.1.2. 3,5-Dimetoxifenol.

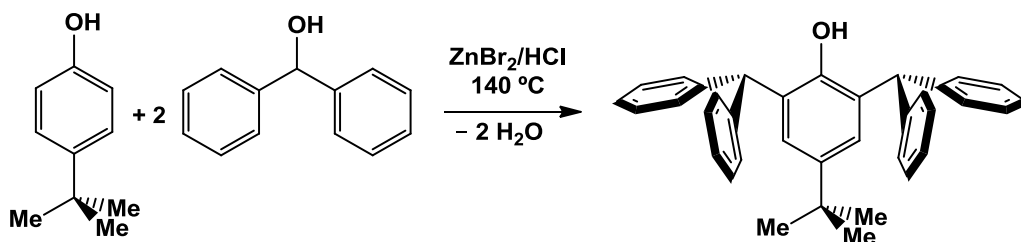
A partir de 3,5-dimetoxifenol se puede generar el grupo 3,5-dimetoxifenóxido. A diferencia de 2,6-dimetoxifenóxido, en este ligando los sustituyentes OMe están más alejados de los metales, por lo que su efecto estabilizador de la esfera de coordinación es menor.

Por ejemplo, el complejo $[\text{TiCl}_3\{(3,5-\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]$ ha sido patentado como un catalizador activo en la polimerización de alquenos, resultando más activo que otros compuestos que no poseen sustituyentes o que poseen uno, tres o cinco sustituyentes en el anillo.^{[126](#)} Asimismo, existe una patente sobre la preparación de especies del tipo $[\text{AlX}_2\{(3,5-\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]$ donde X son ligandos haluro, tiolato, sulfinato, sulfonato, sulfato, amida o carboxilato, como catalizadores activos en la polimerización de óxido de propileno.^{[127](#)}

1.2. Ligandos arilóxido con sustituyentes electrodoadores voluminosos.

Como ligando arilóxido con sustituyentes electrodoadores voluminosos hemos utilizado el grupo 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido, obtenido a partir de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol. Este fenol ha sido sintetizado en 2013 por el grupo del Profesor Daniel J. Mindiola del Departamento de Química de la Universidad de Pensilvania, en Estados Unidos (Esquema 1.1).¹²⁸ Las muestras utilizadas en nuestros estudios han sido preparadas por dicho grupo de investigación.

Esquema 1.1. Ruta sintética de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol.



Se puede observar que es un fenol con alto impedimento estérico, lo cual implica que el grupo arilóxido generado pueda resultar de alto interés, pues, aun forzando las condiciones de reacción, puede favorecer la formación de compuestos mononucleares.¹²⁹ Los sustituyentes en las posiciones *orto*- pueden aportar estabilidad térmica y química a los compuestos que puedan formar, previniendo sus vías de degradación tales como la ciclometalación. Así se han formado especies mononucleares de litio, sodio, cromo, titanio, vanadio o tántalo.^{128,130}

En 2014 se han patentado compuestos de vanadio y niobio que contienen este arilóxido, y son mononucleares o dinucleares con ligandos puente haluro o alquilo.¹³¹ En dicho año también se publicó el primer compuesto de niobio(V), que contiene este ligando y un ligando metilideno terminal y que ha sido estructuralmente caracterizado.¹²⁹ Posteriormente, en 2015, se publicó la inserción de fosfinas o aminas primarias en el lugar del grupo metilideno, formando compuestos aniónicos y mononucleares fosfinideno e imido, respectivamente.¹³²

Finalmente, también se publicó la síntesis de compuestos de niobio(IV) y niobio(V) que contienen este ligando, que eran capaces de insertar y activar N₂.¹³³

1.3. Ligandos arilóxido con sustituyentes electroattractores.

Dentro de nuestros objetivos, también hemos estado interesados en el uso de pentafluorofenol. Este fenol genera el pentafluorofenóxido, que al poseer átomos de flúor en las posiciones *orto*- los pares de electrones libres de éstos suelen interaccionar con los metales, estabilizando su esfera de coordinación. Además, los átomos de flúor son electroattractores, por lo que va a disminuir la basicidad del oxígeno del arilóxido. También, es conocido que los ligandos perfluorados incrementan la estabilidad química, la estabilidad térmica, la solubilidad y la volatilidad de los compuestos organometálicos. Debido a estas propiedades, el ligando pentafluorofenóxido ha sido ampliamente utilizado para generar compuestos metálicos que presentan muy variadas aplicaciones.

Se ha utilizado como ligando puente en compuestos heterometálicos de talio y cromo, de talio y zinc o de zinc y potasio.^{134,135}

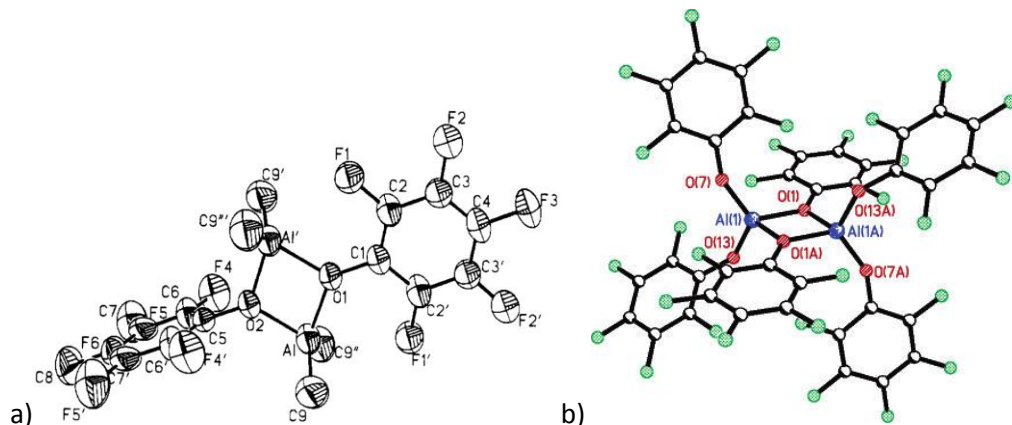
También se ha usado en la síntesis de compuestos dialquilo de adamantilimidovanadio(V) o de arilimidovanadio(V) que contienen ligandos arilóxido. Estas especies han mostrado ser mejores catalizadores que aquellos con ligandos arilóxido con sustituyentes menos electroattractores, en procesos de apertura de anillo de THF o en polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo de norborneno.^{136,137}

Recientemente este ligando se ha utilizado en la síntesis de complejos de lantánidos. Estos compuestos han mostrado las mismas propiedades anteriormente descritas, aunque la estabilidad térmica disminuye, pues se produce una interacción entre el metal y el flúor en *orto*-, formándose finalmente enlaces lantánido-F. Sin embargo, se ha observado que la adición de ligandos neutros aumenta la estabilidad térmica de estas especies. Además, el hecho de que no haya átomos de hidrógeno favorece la luminiscencia de estos compuestos, pues no se producen enlaces lantánido-H que paren el proceso de luminiscencia, pudiendo ser utilizados como emisores en dispositivos OLED.^{138,139}

Con respecto a compuestos de aluminio, se ha patentado la preparación de especies del tipo $[AlX_2\{C_6F_5O\}]$, que han resultado ser catalizadores activos en la polimerización de óxido de propileno.¹²⁷

Otro ejemplo es el compuesto $[AlMe_2\{C_6F_5O\}]_2$ que ha sido sintetizado por John P. Oliver y colaboradores.¹⁴⁰ La estructura de dicho compuesto en estado sólido (Figura 1.4.a) muestra un núcleo Al_2O_2 plano, donde los grupos arilóxido actúan como ligandos puente entre átomos de aluminio. Los anillos arilóxido se sitúan de forma perpendicular el uno al otro, quedando uno coplanar al núcleo Al_2O_2 y el otro perpendicular a éste. Cada átomo de aluminio presenta un entorno tetraédrico, pues se une a dos grupos arilóxido y a dos ligandos metilo.

Figura 1.4. Estructuras de: a) $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$. b) $[\text{Al}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_3]_2$.



El compuesto $[\text{Al}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_3]_2$ ha sido sintetizado por Robert P. Tooze y colaboradores,^{[141](#)} y su estructura (Figura 1.4.b) posee también un núcleo Al_2O_2 plano, donde los átomos de aluminio están unidos por puentes arilóxido. Los átomos de aluminio presentan una coordinación típica, pues están tetracoordinados, uniéndose a cuatro grupos arilóxido.

Este ligando también se ha utilizado para sintetizar catalizadores heterometálicos del tipo Al-O-Ti, donde el átomo de oxígeno representa un ligando pentafluorofenóxido puente. Estos sistemas han mostrado ser muy activos en la polimerización de etileno utilizando como cocatalizador pequeñas cantidades de MAO (metilalumoxano).^{[142](#)}

En este capítulo sólo se analizará espectroscópicamente un compuesto con este tipo de ligando, pero se utilizará en la síntesis de compuestos heterometálicos en el segundo capítulo.

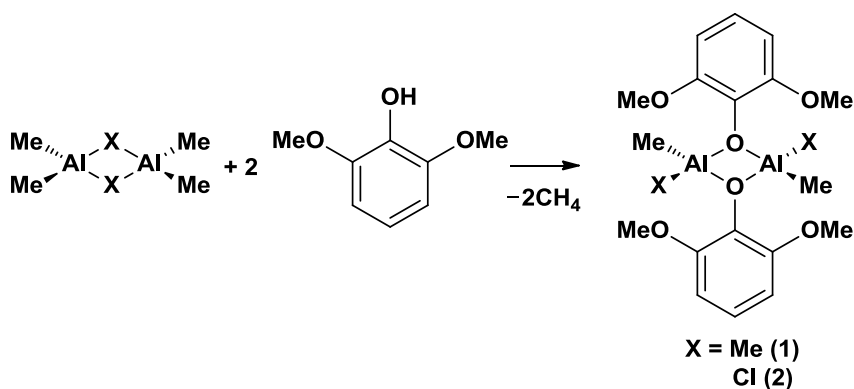
Teniendo en cuenta las características que hemos comentado de cada uno de este tipo de ligandos, describiremos, a continuación, los resultados obtenidos en nuestro trabajo experimental orientado a la obtención de derivados de aluminio con dichos ligandos coordinados.

2. Síntesis de compuestos a partir de 2,6-dimetoxifenol.

2.1. Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (1) y $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (2).

Se hacen reaccionar dos equivalentes de 2,6-dimetoxifenol con un equivalente del correspondiente precursor de aluminio $[\text{AlMe}_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$) en 20 mL de tolueno a -78°C , obteniéndose un sólido blanco que se disuelve por calentamiento.¹⁴³ Tras un día a temperatura ambiente se aíslan cristales blancos que se identifican como el compuesto $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (1) con un rendimiento de 82,3 % cuando el precursor es $[\text{AlMe}_3]_2$ y como el compuesto $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (2) con un rendimiento de 76,7 % para el caso de $[\text{AlClMe}_2]_2$ (Esquema 1.2).

Esquema 1.2. Obtención de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (1) y $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (2).



Ha sido posible obtener monocristales de una calidad adecuada para el estudio de ambos compuestos por difracción de Rayos X. Sus estructuras en disolución se han estudiado por métodos espectroscópicos de ^1H -RMN, ^{13}C -

RMN y DOSY-2D. Además han sido caracterizados por análisis elemental, (de forma general, los datos de análisis elemental se recogen para todos los compuestos sintetizados en la parte experimental de la Memoria).

Los datos de RMN están de acuerdo con las estructuras propuestas. En la tabla 1.1 se muestran los datos de los espectros en C_6D_6 de 1H -RMN y de ^{13}C -RMN de los compuestos **1** y **2**. En cuanto al compuesto **1** se observan las señales correspondientes a los protones del anillo bencénico como un triplete centrado en 6,65 ppm para el protón en *para*- y un doblete centrado en 6,24 ppm para los protones en *meta*-, además aparece un singlete a 3,38 ppm que pertenece a los seis protones de los grupos metóxido y un singlete a -0,27 ppm para los protones de los ligandos metilo unidos a aluminio. Para el compuesto **2** se observan las señales correspondientes a los protones del anillo bencénico como un triplete centrado en 6,60 ppm para el protón en *para*- y un doblete centrado en 6,14 ppm para los protones en *meta*-, además aparecen dos singletes a 3,45 y 3,46 ppm que pertenecen a los protones de los grupos metóxido y dos singletes a -0,16 y -0,10 ppm para los protones de los ligandos metilo unidos a aluminio. Que las señales de los grupos metóxido y de los grupos metilo unidos a aluminio aparezcan desdobladas se puede deber a que exista una mezcla de dos estereoisómeros, que presentan señales coincidentes en el espectro de RMN para los protones aromáticos.

Comparado con el compuesto **1**, los desplazamientos de los protones metilo unidos a aluminio para ambos estereoisómeros en **2** aparecen a campo más bajo, lo cual está en consonancia con que la presencia de un átomo de cloro electroattractor incrementa la acidez del átomo de aluminio.

Tabla 1.1. Datos de RMN en C₆D₆ de los compuestos **1** y **2**.

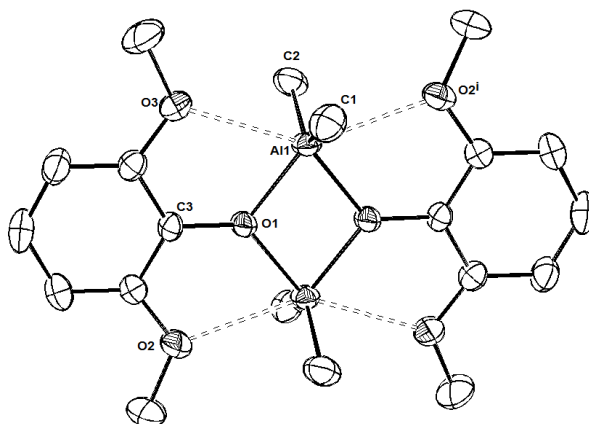
| | (1) (δ (ppm), J (Hz)) | | (2) (δ (ppm), J (Hz)) | |
|--------------------------|--|----------------------------------|--|-----------------------------------|
| | ¹ H | ¹³ C | ¹ H | ¹³ C |
| Al-CH₃ | -0,27 (s, 6H, AlCH ₃) | -8,16 (s, AlCH ₃) | -0,16 (s, 2H, AlCH ₃) -0,10 (s, 1H, AlCH ₃) | - 8,66 (s, AlCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,38 (s, 6H, OCH ₃) | 54,48 (s, OCH ₃) | 3,45 (s, 4H, OCH ₃) 3,46 (s, 2H, OCH ₃) | 55,06 (s, OCH ₃) |
| <i>m</i>-Ph | 6,24 (d, 2H, <i>m</i> -Ph, ³ J _{HH} = 8) | 104,84 (s, <i>m</i> -Ph) | 6,14 (d, 2H, <i>m</i> -Ph, ³ J _{HH} = 8,4) | 105,09 (s, <i>m</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | 6,65 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, ³ J _{HH} = 8) | 120,07 (s, <i>p</i> -Ph) | 6,60 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, ³ J _{HH} = 8,4) | 121,45 (s, <i>p</i> -Ph) |
| C-O | - | 134,23 (s, <i>i</i> -OAr) | - | 132,44 (s, <i>i</i> -OAr) |
| C-OMe | - | 148,26 (s, <i>o</i> -OAr) | - | 147,45 (s, <i>o</i> -OAr) |

El estudio por difracción de Rayos X ha determinado con claridad que la estructura de los compuestos **1** y **2** en estado sólido es dinuclear.¹⁴⁴

Tabla 1.2. Distancias de enlace (Å) seleccionadas del compuesto **1**.

| | | | |
|---------------|----------|-----------------|----------|
| Al1-O1 | 1,890(2) | Al1-O1#1 | 1,898(2) |
| Al1-O3 | 2,545(1) | Al1-O2#1 | 2,592(2) |
| Al1-C1 | 1,956(3) | Al1-C2 | 1,945(3) |
| O1-C3 | 1,368(3) | | |

Figura 1.5. Diagrama ORTEP del compuesto **1**, (todos los diagramas ORTEP de la Memoria se presentan con los elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad).



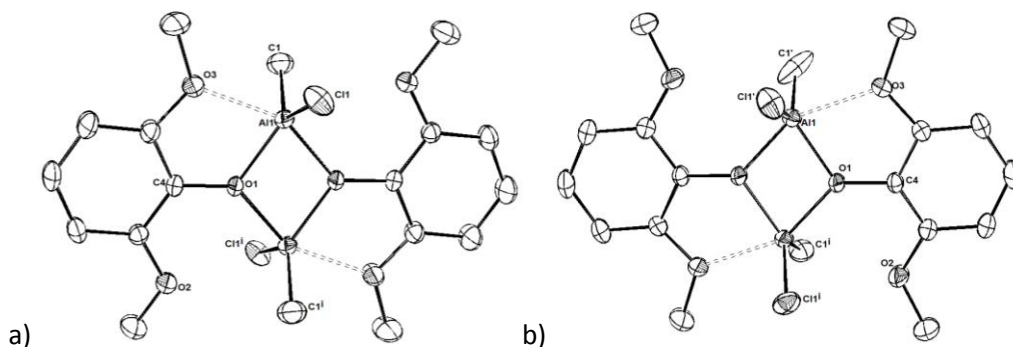
Podemos observar en la figura 1.5 que en el compuesto **1** los grupos arilóxido actúan como ligandos puente. Los átomos de aluminio muestran el típico entorno tetracoordinado formado por dos ligandos arilóxido y dos grupos metilo. La tabla 1.2 recoge algunas de las distancias más importantes encontradas en la estructura, observándose que hay una interacción no covalente entre los átomos de oxígeno del grupo OMe y el átomo de aluminio, generando un entorno pseudooctaédrico al metal. El núcleo central Al_2O_2 y los anillos fenilo son coplanares, disposición que está condicionada por la presencia de interacciones $\text{Al}\cdots\text{OMe}$. De hecho, una búsqueda en la CSD⁷⁰ muestra que la disposición más frecuente para los derivados que contienen el fragmento $(\text{AlOAr})_2$ es aquella en la que el plano central Al_2O_2 y los anillos fenilo están situados a un ángulo mayor de 40° . Sin embargo, en el caso de los compuestos que poseen uno o dos sustituyentes con capacidad dadora en *orto*-, el ángulo está cercano a la planaridad, puesto que se establece una interacción con el metal forzando esta disposición coplanar. En concreto, los compuestos $[\text{AlR}_2\{(2\text{-EMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\}]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^i\text{Bu}, ^t\text{Bu}; \text{E} = \text{O}, \text{S}$)¹⁴⁵⁻¹⁴⁷

contienen en posición *orto*- un sustituyente con átomos con pares de electrones libres y presentan una interacción no covalente análoga a las observadas en el compuesto **1**, y poseen disposición coplanar. Sin embargo, los compuestos con sustituyentes alquilo¹⁴⁸⁻¹⁵³ en la posición *orto*- no presentan dicha interacción y no poseen una disposición coplanar.^{140,152} Finalmente, cabe señalar que para los derivados (AlOAr)₂ con esta disposición coplanar se observa una distancia Al-O más corta.

Tabla 1.3. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto **2**.

| | | | |
|------------------|----------|--------------------|----------|
| Al1-O1 | 1,864(4) | Al1-O1#1 | 1,900(4) |
| Al1-O3 | 2,201(4) | Al1-C1 | 2,050(4) |
| Al1-Cl1 | 2,092(3) | O1-C4 | 1,366(6) |
| Al1-O1-C4 | 122,7(3) | Al1#1-O1-C4 | 133,3(3) |

Figura 1.6. Diagrama ORTEP de **2**: a) isómero al 66,5 %. b) isómero al 33,5 %.



La tabla 1.3 recoge algunos de los datos estructurales más relevantes de la estructura del compuesto **2**. Podemos observar en la figura 1.6 un desorden ocupacional en la posición del grupo metilo y del ligando cloro, lo cual está de acuerdo con la presencia de dos estereoisómeros. En cualquier caso, los átomos de aluminio muestran un entorno de bipirámide trigonal distorsionada formado por dos ligandos arilóxido, un grupo metilo, un grupo

cloro y una sola interacción no covalente entre el átomo de oxígeno de un grupo OMe y el aluminio. El núcleo central Al_2O_2 y los anillos fenilo son coplanares como ocurría en el compuesto **1**, lo cual puede ser explicado de nuevo porque la interacción no covalente $\text{Al}\cdots\text{OMe}$ fuerce esta disposición.

Resulta interesante comparar las estructuras de los compuestos **1** y **2**. La diferencia entre ambos compuestos proviene de cambiar un grupo metilo por un ligando cloro. Hemos comentado, a partir de los datos espectroscópicos en disolución, que esta variación produce un aumento de la acidez del átomo de aluminio. La estructura en estado sólido muestra datos que confirman esta observación. El compuesto **2** no muestra dos interacciones entre aluminio y los grupos metóxido, sino solamente una. Además, las distancias son marcadamente diferentes en ambos compuestos. Para el derivado **1** las distancias $d_{\text{Al-OMe}}$ son 2,545(1) y 2,592(2) Å, mientras que el derivado **2** muestra una distancia mucho más corta, $d_{\text{Al-OMe}} = 2,2052(2)$ Å. El aumento del carácter ácido del átomo de aluminio en el compuesto **2** favorece el fortalecimiento de una sola interacción $\text{Al}\cdots\text{OMe}$, compensando de esta forma el requerimiento electrónico del átomo de aluminio, sin necesitar una segunda interacción, como lo observado en el compuesto **1**.

Para conocer mejor el comportamiento de estos compuestos en disolución, decidimos hacer el estudio por DOSY-2D. Para ello utilizamos como patrones el TMS, PhN y TPhN.

Así, en las figuras 1.7 y 1.8 se muestran los espectros DOSY-2D obtenidos para los compuestos **1** y **2**, respectivamente.

Figura 1.7. Espectro DOSY-2D del compuesto **1** en C₆D₆.

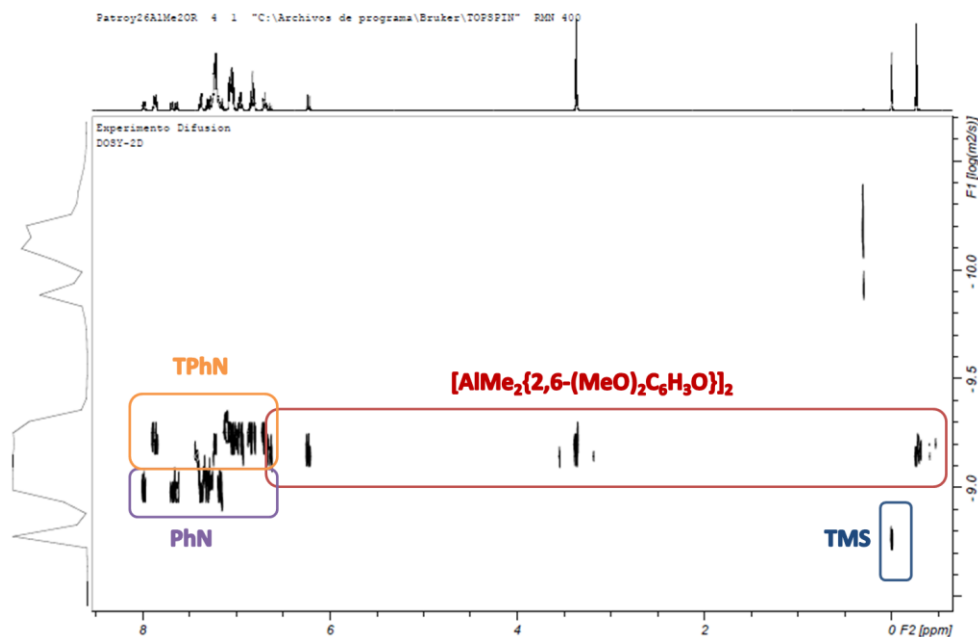


Figura 1.8. Espectro DOSY-2D del compuesto **2** en C₆D₆.



A partir de estos datos espectroscópicos se generan las rectas de correlación log D vs log PM, que se muestran en la figura 1.9.

Figura 1.9. Correlación entre el coeficiente difusión y el peso molecular para los compuestos **1** y **2**.

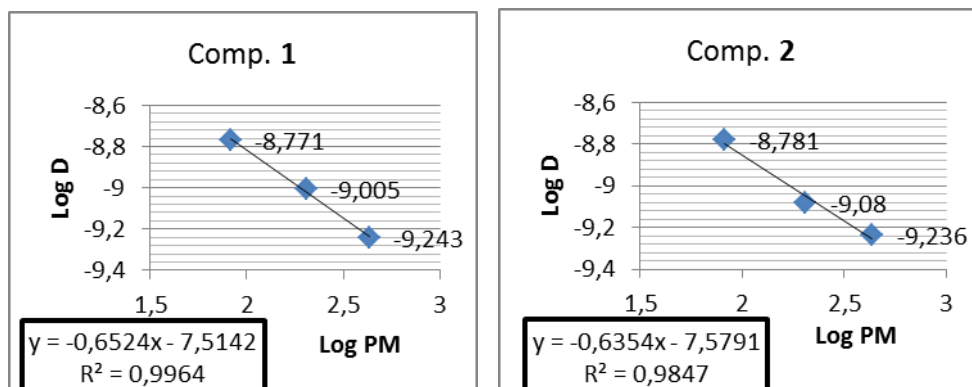


Tabla 1.4. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental.

| Compuesto | PM _{exp} (g mol ⁻¹) | log D | PM _t (g mol ⁻¹) | % error |
|--|---|---------|---|---------|
| [AlMe ₂ {2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ O}] ₂ (1) | 399 | - 9,221 | 420,40 | 5,1 % |
| [AlClMe{2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ O}] ₂ (2) | 425 | - 9,249 | 461,04 | 7,8 % |

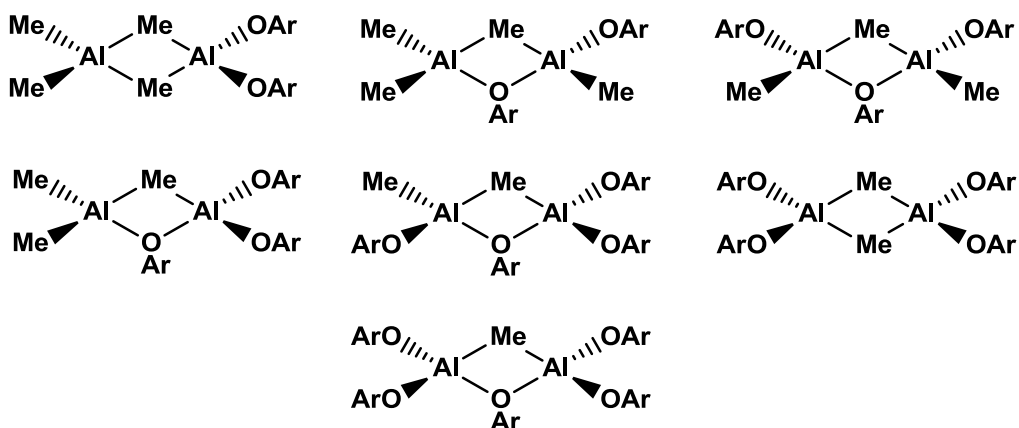
El error para el compuesto **1** es de 5,1 % y para el derivado **2** es de 7,8 %, por ello se puede decir que ambos complejos son dinucleares en disolución (Tabla 1.4), con una simetría D_{2h} para **1** y una simetría C_{2v} para **2**.

2.2. Síntesis de [Al{2,6-(MeO)₂C₆H₃O}]₃ (**3**).

Cuando se lleva a cabo la reacción entre cuatro equivalentes de 2,6-dimetoxifenol con un equivalente de [AlMe₃]₂ se observa la formación de una

mezcla de compuestos. Así pues, en los espectros de ^1H -RMN aparecen inicialmente señales correspondientes al compuesto **1**, y resonancias debidas al fenol que no ha reaccionado. Sin embargo, con el paso de los días disminuye la señal del compuesto **1** y aparece una señal mayoritaria, que hemos identificado como el compuesto $[\text{Al}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_3]$ (**3**), junto con otras especies, que podrían ser las propuestas en el esquema 1.3, provenientes de equilibrios de intercambio como los que se observan frecuentemente en la química del aluminio.^{19,154}

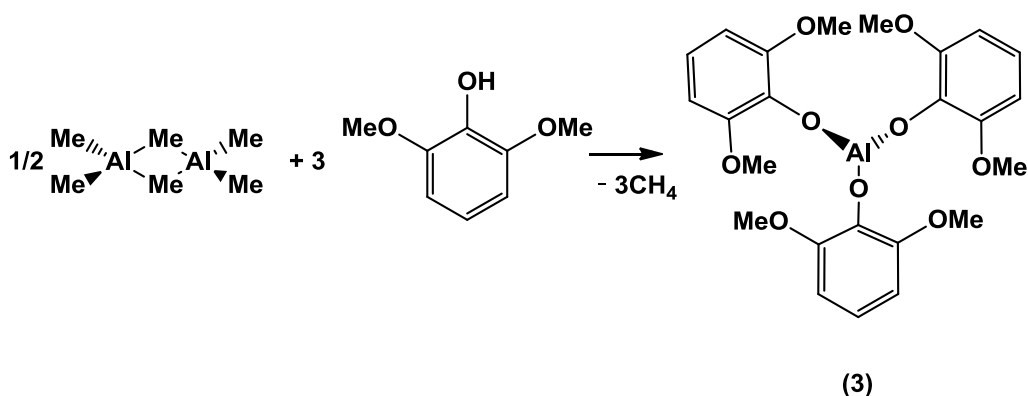
Esquema 1.3. Posibles especies intermedias.



Con el objeto de lograr la formación del compuesto **3**, se realiza la reacción de tres equivalentes de 2,6-dimetoxifenol con medio equivalente de $[\text{AlMe}_3]_2$, y tras 72h de reacción a temperatura ambiente se observa la formación de un único compuesto, que se filtra y se lava con hexano. Como resultado de esta reacción se aísla un sólido blanco que se identifica como el compuesto $[\text{Al}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_3]$ (**3**) (Esquema 1.4) con un rendimiento de 71 %. Este compuesto ha sido caracterizado en disolución por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN a temperatura ambiente. No ha sido posible conocer su estructura en

estado sólido al no haber obtenido monocristales para su estudio por difracción de Rayos X.

Esquema 1.4. Obtención de $[\text{Al}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_3]$ (**3**).



Los datos espectroscópicos concuerdan con la estructura propuesta (Tabla 1.5). Se observan las señales correspondientes a los protones del anillo bencénico como un triplete centrado en 6,52 ppm para el protón en *para*- y un doblete centrado en 6,37 ppm para los protones en *meta*-, además aparece un singlete a 3,53 ppm que corresponde a los seis protones de los grupos metóxido, que aparecen como equivalentes. No se observan señales a valores negativos.

Tabla 1.5. Datos de RMN en C_6D_6 del compuesto **3**.

| | ^1H - (δ (ppm), J (Hz)) | ^{13}C - δ (ppm) |
|-------------------------|--|----------------------------------|
| O-CH₃ | 3,53 (s, 6H, OCH ₃) | 56,74 (s, OCH ₃) |
| <i>m</i>-Ph | 6,37 (d, 2H, <i>m</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) | 106,80 (s, <i>m</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | 6,52 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) | 115,69 (s, <i>p</i> -Ph) |
| C-O | - | 141,13 (s, <i>i</i> -OAr) |
| C-OMe | - | 149,24 (s, <i>o</i> -OAr) |

Para obtener información acerca de la nuclearidad del compuesto se han realizado experimentos de ^1H -RMN a temperatura variable. Si el compuesto **3** fuese dinuclear cabría esperar la presencia de 2 señales para los grupos metóxido y que, a baja temperatura, debería congelarse el intercambio de los grupos arilóxido puente y de los grupos arilóxido terminal; sin embargo, se observó que, incluso a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, había un singlete para los grupos metóxido y un doblete y un triplete para los protones aromáticos. Dicho resultado está de acuerdo con una estructura mononuclear.

Además, para corroborar esta nuclearidad también se ha realizado el estudio DOSY-2D (Tabla 1.6). El espectro y la recta de correlación se encuentran recogidos en el anexo II.

Tabla 1.6. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental.

| Compuesto | PM_{exp} (g mol^{-1}) | log D | PM_{t} (g mol^{-1}) | % error |
|---|---|---------|---|---------|
| $[\text{Al}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_3] \text{ (3)}$ | 475 | - 9,188 | 486,22 | 2,3 % |

Como se puede observar en la tabla 1.6, el experimento DOSY-2D concuerda con que el compuesto **3** es mononuclear en disolución.

Como conclusión de estos datos espectroscópicos y los datos de análisis elemental obtenidos para este compuesto, proponemos que debe presentar la estructura que se muestra en el esquema 1.4 con una simetría D_{3h} y un entorno triangular plano para el átomo de aluminio. Considerando que dicho átomo de aluminio presenta una hibridación sp^2 y además su disponibilidad del orbital p perpendicular y los orbitales d vacíos, el ligando arilóxido debe reforzar el enlace σ Al-O a través de interacciones π entre los

pares de electrones libres del oxígeno y los orbitales vacíos del átomo de aluminio, produciéndose un enlace $2p\pi-3p\pi$. Esto explicaría por qué esta molécula no tiende a dimerizar. Además este tipo de enlaces puede verse reforzado por la interacción de los grupos OMe del anillo y el átomo de aluminio.

Cuando la reacción de obtención del compuesto **3** se lleva a cabo en presencia de trazas de agua (presentes en el disolvente que no se ha conseguido secar completamente), se aísla un compuesto en forma de cristales blancos que se identifica como el producto de hidrólisis $[\text{Al}(\text{OH})\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_4$ (**4**), cuya síntesis se puede racionalizar en función de la estequiometría que se describe en el esquema 1.5. Sin embargo, cuando se intenta obtener el compuesto **4** llevando a cabo la reacción de $[\text{AlMe}_3]_2$ con fenol y agua usando la estequiometría del esquema 1.5 el resultado final no es satisfactorio. Tampoco es posible obtener el compuesto **4** a partir de la reacción de hidrólisis controlada del compuesto $[\text{Al}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_3]$ **3**.

La estructura del compuesto **4** en estado sólido se ha determinado mediante un estudio de difracción de Rayos X (Figura 1.12). En el espectro de IR se observan dos bandas anchas a $3391,8$ y $3278,2\text{ cm}^{-1}$, que corroboran la presencia de grupos OH puente. Desafortunadamente debido a su baja solubilidad no ha sido posible caracterizarlo espectroscópicamente en disolución.

Esquema 1.5. Obtención de $[\text{Al}(\text{OH})\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_4$ (**4**).

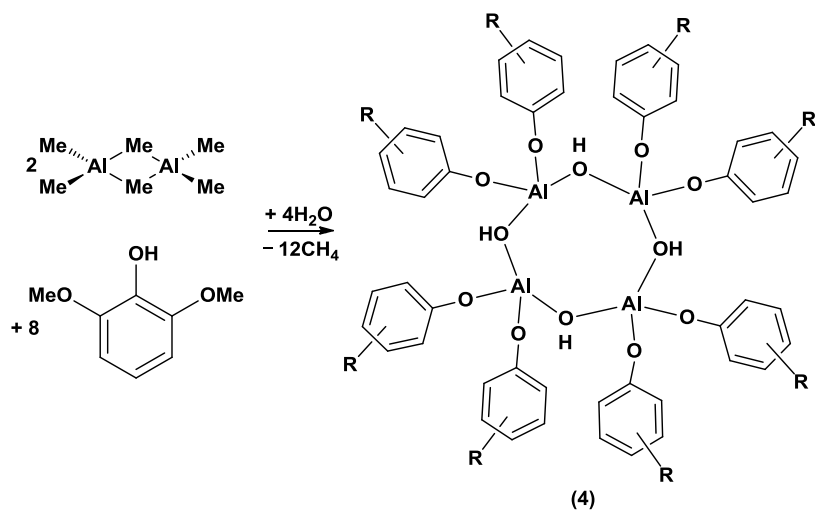


Figura 1.10. a) Diagrama ORTEP de **4**. b) Núcleo central mostrando el entorno de coordinación de los átomos de aluminio.

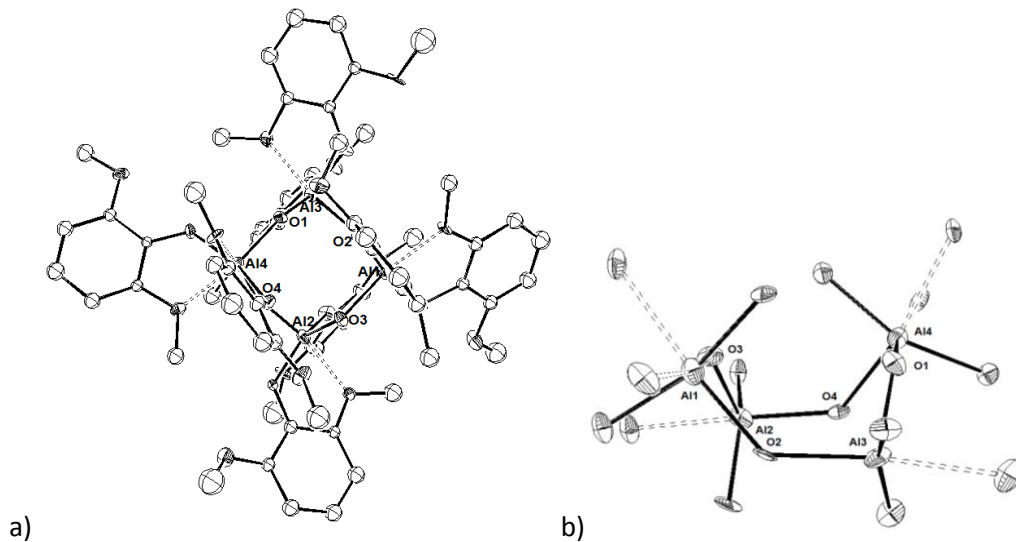


Tabla 1.7. Distancias de enlace (Å) seleccionadas del compuesto **4**.

| | | | |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| O1 - Al3 | 1,804(11) | O3 - Al2 | 1,804(11) |
| O1 - Al4 | 1,852(10) | O3 - Al1 | 1,849(10) |
| O2 - Al1 | 1,826(10) | O4 - Al4 | 1,835(10) |
| O2 - Al3 | 1,846(10) | O4 - Al2 | 1,834(10) |

Tabla 1.8. Ángulos del núcleo central (°) de **4**.

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Al3-O1-Al4 | 134,3(6) | Al2-O3-Al1 | 131,2(6) |
| Al1-O2-Al3 | 132,8(5) | Al4-O4-Al2 | 129,6(6) |

El compuesto **4** presenta un inusual núcleo central $\text{Al}_4(\text{OH})_4$, como se muestra en la figura 1.10. Cabe señalar que únicamente se han descrito en la bibliografía otros dos ejemplos de derivados hidróxido moleculares de aluminio tetrahomometálicos.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ En la tabla 1.7 se recogen las distancias de enlace más importante de la estructura. Las distancias Al-O(H) están dentro del intervalo encontrado en la literatura (entre 1,77-1,83 Å)^{155,156} para este tipo de enlace. Si fuera un núcleo formado por enlaces Al-O-Al, los valores de las distancias de enlace serían inferiores (entre 1,68-1,72 Å).^{158,159} Además, la existencia de los grupos hidróxido también se corrobora con los valores de los ángulos (Tabla 1.8), que están dentro del intervalo descrito (media de 131,5°), mientras que si fueran fragmentos Al-O-Al deberían presentar un valor mayor (entre 146°-151°). Asimismo, el núcleo central $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ adopta una disposición de bote como se observa en la figura 1.10.b).

En la estructura, tres de los átomos de aluminio se encuentran hexacoordinados, unidos a dos grupos $\mu\text{-OH}$, dos oxígenos de dos grupos arilóxido y completando su esfera de coordinación con interacciones a dos grupos OMe ($d_{\text{Al}\cdots\text{OMe}} = 2,1071(6)\text{-}2,1834(9)$ Å). El otro átomo de aluminio permanece pentacoordinado porque únicamente interacciona con un grupo metóxido, pues se encuentra a una distancia $\text{Al}\cdots\text{OMe}$ de 2,2990(7) Å del otro grupo metóxido.

Además, se observa la presencia de cuatro enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los átomos de hidrógeno de los grupos hidróxido y los

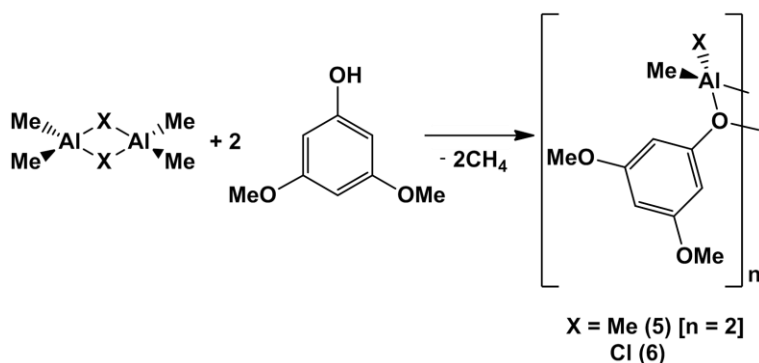
átomos de oxígeno de los grupos arilóxido, (distancia media $\text{MeO}\cdots\text{HO}$ 2,47 Å)
que afecta a la disposición del fragmento arilóxido.

3. Síntesis de compuestos a partir de 3,5-dimetoxifenol.

3.1. Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (5) y $[\text{AlClMe}\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (6).

Se lleva a cabo la reacción de dos equivalentes de 3,5-dimetoxifenol con un equivalente de $[\text{AlMe}_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$) en 20 mL de tolueno a -78°C . En el caso del trimetilaluminio como precursor, se obtiene un sólido blanco que se disuelve por calentamiento. Tras un día a -20°C se aíslan unos cristales blancos que se caracterizan como el compuesto $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (5) (Esquema 1.6) con un rendimiento de 95,6 %. Sin embargo, cuando la reacción se realiza con clorodimetilaluminio, después de dos horas de reacción a temperatura ambiente la disolución se lleva a completa sequedad. Así se obtiene con un rendimiento de 92% un gel amarillo que se identifica como el compuesto $[\text{AlClMe}\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (6). Este derivado se obtiene como una mezcla, con la presencia de otros dos compuestos, tal y como se comenta posteriormente.

Esquema 1.6. Obtención de $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (5) y $[\text{AlClMe}\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (6).



Los datos de RMN están de acuerdo con la estructura propuesta para el compuesto **5** (Tabla 1.9). Se observan las señales de ^1H -RMN correspondientes a los protones del anillo bencénico como un doblete centrado en 6,46 ppm para los protones en *orto*- y un triplete centrado en 6,26 ppm para el protón en *para*-, además aparece un singlete a 3,22 ppm que pertenece a los seis protones de los grupos metóxido y un singlete a -0,20 ppm para los protones de los ligandos metilo unidos a aluminio. El desplazamiento de los protones metilo unidos a aluminio, comparado con el compuesto **1**, aparece a campo más bajo, indicando que la acidez del aluminio es mayor en este caso. Este efecto se puede atribuir a que no existe interacción con los grupos metóxido.

Tabla 1.9. Datos de RMN en C_6D_6 del compuesto **5**.

| | ^1H - (δ (ppm), J (Hz)) | ^{13}C - δ (ppm) |
|--------------------------|--|----------------------------------|
| Al-CH₃ | -0,20 (s, 6H, AlCH ₃) | -9,78 (s, AlCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,22 (s, 6H, OCH ₃) | 54,87 (s, OCH ₃) |
| <i>p</i>-Ph | 6,26 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 2$) | 96,41 (s, <i>p</i> -Ph) |
| <i>o</i>-Ph | 6,46 (d, 2H, <i>o</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 2$) | 97,77 (s, <i>o</i> -Ph) |
| C-O | - | 153,62 (s, <i>i</i> -OAr) |
| C-OMe | - | 162,71 (s, <i>m</i> -OAr) |

En la tabla 1.10 se muestran los datos de los espectros en C_6D_6 de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN de las señales mayoritarias del compuesto **6**. Se observan las señales de ^1H -RMN correspondientes a los protones del anillo bencénico como un singlete a 6,95 ppm para el protón en *para*- y un multiplete centrado en 6,30 ppm para los protones en *orto*-, además aparece un singlete a 3,17 ppm que pertenece a los seis protones de los grupos metóxido. Cabe remarcar que se observan dos señales singlete para los grupos metilo unidos a aluminio a -0,28 ppm y a -0,53 ppm que integran 2 a 1.

Así mismo, se observan en el espectro unas señales minoritarias que corresponden al compuesto **5**, lo cual se puede explicar debido a que se produzca una reacción de intercambio de ligandos metilo y cloro, formándose, como resultado del intercambio de ligandos, los compuestos **5** y $[\text{AlCl}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ cuyas señales de ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6) aparecen a 3,27 (s, 6H, OCH_3), 6,33 (m, 2H, *o*-OAr-H) y 6,72 (m, 1H, *p*-OAr-H) ppm en el espectro de la mezcla de reacción.

Tabla 1.10. Datos de RMN en C_6D_6 del compuesto **6**.

| | $^1\text{H} - \delta$ (ppm) | $^{13}\text{C} - \delta$ (ppm) |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Al-CH₃ | -0,53 (s, 1H, AlCH_3) | -12,39 (s, AlCH_3) |
| | -0,28 (s, 2H, AlCH_3) | -10,96 (s, AlCH_3) |
| O-CH₃ | 3,17 (s, 6H, OCH_3) | 55,24 (s, OCH_3) |
| <i>o</i>-Ph | 6,30 (m, 2H, <i>o</i> -Ph) | 99,87 (s, <i>o</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | 6,95 (s, 1H, <i>p</i> -Ph) | 101,69 (s, <i>p</i> -Ph) |
| C-O | - | 151,06 (s, <i>i</i> -OAr) |
| C-OMe | - | 162,52 (s, <i>m</i> -OAr) |

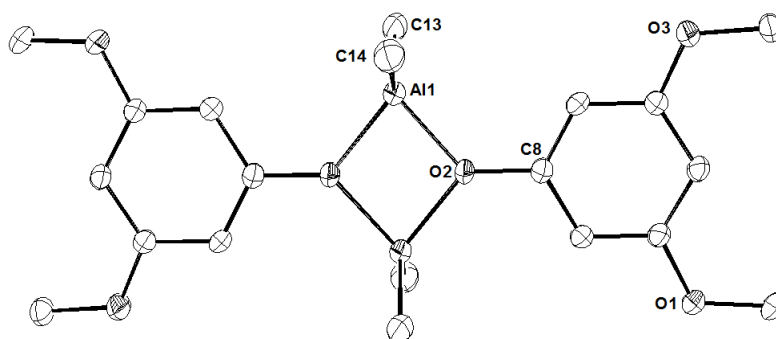
El estudio por difracción de Rayos X ha determinado con claridad la nuclearidad del compuesto **5** en estado sólido. Podemos observar en la figura 1.11 que es un derivado dinuclear donde los grupos arilóxido actúan como ligandos puente. La tabla 1.11 recoge las distancias de enlace más relevantes encontradas en la estructura. Los átomos de aluminio muestran el típico entorno tetracoordinado formado por dos ligandos arilóxido y dos grupos metilo. De igual modo que en los compuestos **1** y **2**, el núcleo central Al_2O_2 y los anillos fenilo son coplanares. En ambos compuestos se atribuía la coplanaridad a las interacciones de los grupos OMe del ligando con los átomos de aluminio, sin embargo el compuesto **5** no posee dicha interacción. En la bibliografía, se observa también este comportamiento para el compuesto

$[\text{AlMe}_2(\mu\text{-OPh})]_2$, que fue sintetizado por Andrew R. Barron y colaboradores.¹⁶⁰ Hasta entonces se había observado que los compuestos de aluminio con ligandos arilóxido sin sustituyentes o con sustituyentes alquilo disponen los ligandos arilóxido de forma perpendicular al núcleo Al_2O_2 , pues en dicha disposición las interacciones estéricas entre el ligando y el núcleo son mínimas. El estudio realizado por el equipo de Barron llega a la conclusión de que la coplanaridad de los grupos arilóxido se observa como una consecuencia de efectos de empaquetamiento estructural dominados por el núcleo $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-O}_2)\text{AlMe}_2$ dentro de la molécula.¹⁶⁰ La disposición encontrada en la estructura de **5** podemos también explicarla con el mismo tipo de justificación.

Tabla 1.11. Distancias de enlace (Å) seleccionadas del compuesto **5**.

| | | | |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| Al1-O2 | 1,884(4) | Al1-O2#1 | 1,860(5) |
| Al1-C13 | 1,995(8) | Al1-C14 | 1,949(8) |
| O2-C8 | 1,402(7) | | |

Figura 1.11. Diagrama ORTEP del compuesto **5**.



Para estudiar la nuclearidad del compuesto **5** en disolución se han realizado estudios de DOSY-2D. El espectro y la recta de correlación se recogen en el anexo II.

El análisis de este resultado (Tabla 1.12) indica que este compuesto también presenta una estructura dinuclear en disolución, con una simetría C_{2v} .

Tabla 1.12. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental.

| Compuesto | PM _{exp} (g mol ⁻¹) | log D | PM _t (g mol ⁻¹) | % error |
|--|---|---------|---|---------|
| [AlMe ₂ {3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ O}] ₂ (5) | 408 | - 9,235 | 420,40 | 2,9 % |

4. Análisis de la estructura de los compuestos 1, 2, 5 en disolución.

Como hemos descrito en la introducción de este capítulo, nuestro grupo de investigación ha sintetizado el compuesto $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$.¹¹⁶ Nuestros estudios han demostrado que este compuesto, que presenta un núcleo central Al_2O_2 no coplanar con los anillos (Figura 1.1) aumenta fácilmente su nuclearidad cuando se modifican las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, relación molar de fenol...).¹¹⁶ Por el contrario, los compuestos **1**, **2** y **5** presentan en su estructura una disposición coplanar entre el núcleo central Al_2O_2 y los anillos, y no muestran tendencia alguna a aumentar su nuclearidad en disolución. Por ello, nos parece interesante buscar una propuesta de explicación a este efecto.

Para los derivados **1** y **2**, con el ligando 2,6-dimetoxifenóxido hemos justificado, como ya hemos comentado anteriormente, la disposición de la coplanaridad de los anillos con el núcleo central Al_2O_2 como consecuencia de la existencia de las interacciones $\text{Al}\cdots\text{OMe}$. Sin embargo, esta misma disposición coplanar en el derivado **5** con el ligando 3,5-dimetoxifenóxido, donde no es posible la existencia de dichas interacciones, nos obliga a pensar en una explicación alternativa a este comportamiento observado.

Cuando se analizan las distancias de enlace en las estructuras en estado sólido, se observa que los valores de las distancias C-O (en el ligando) son 1,368(3) Å y 1,366(6) Å para los compuestos **1** y **2**; mientras que son 1,402(7) Å para el derivado **5**, y 1,392(3) Å para el complejo $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$.¹¹⁶ Por tanto, en los compuestos **1** y **2** las distancias son ligeramente menores que en el derivado $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$, lo cual estaría de acuerdo con la existencia de cierto carácter de interacción doble en **1** y **2**. Esto concuerda con la señal de ^1H -RMN para los protones del grupo

metilo unido a aluminio, que aparece a campo más bajo en el compuesto **1** ($\delta = -0,27$ ppm) que en $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ ($\delta = -0,54$ ppm), pues al haber cierto carácter de interacción doble C-O en el primer caso, estos protones están más desapantallados y los grupos metilo son más ácidos. Este efecto también se observa en las señales de ^{13}C -RMN para el átomo de carbono *ipso*-del ligando arilóxido, pues en el caso de los derivados **1** y **2**, $\delta = 134,23$ y $132,44$ ppm respectivamente, mientras que para los compuestos **5** y $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$, $\delta = 153,62$ y $151,8$ ppm.

De esta forma, la coplanaridad observada en los compuestos **1** y **2** se puede explicar por la existencia de interacciones Al-OMe y por la existencia de cierto carácter de enlace doble C-O.

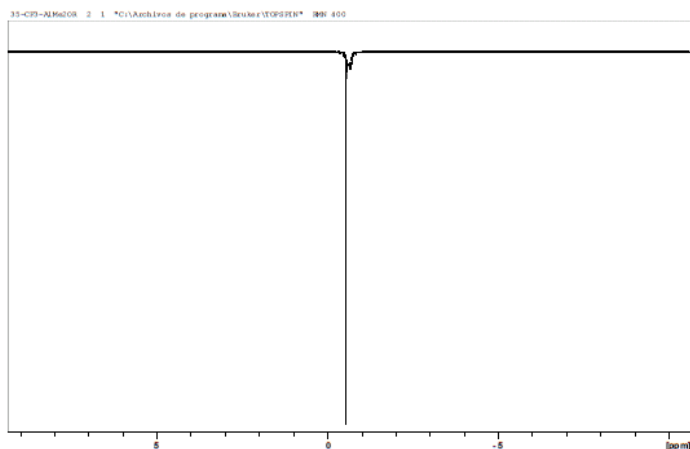
El ligando 3,5-dimetoxifenóxido no tiene sustituyentes que interaccionen con el átomo de aluminio y además en el compuesto **5** la distancia C-O es similar a la de $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$, lo cual nos indicaría que los compuestos con este ligando no poseen carácter de interacción doble C-O. Así pues, al ser un enlace sencillo C-O, se favorece que el ligando arilóxido posea libre rotación en disolución y, por tanto, que se puedan generar especies de nuclearidad mayor que dos, como ocurría con el ligando arilóxido con grupos CF_3 en las posiciones *meta*-. Esto podría explicar por qué en el compuesto **6** no se obtiene una sola especie, sino que se obtiene una mezcla de compuestos que probablemente presentan distinta nuclearidad. Aunque el compuesto **5** cristaliza con disposición coplanar, en el compuesto **6**, que posee un ligando metilo y un ligando cloro, se genera dicha mezcla de compuestos.

Con el fin de analizar más en detalle el comportamiento en disolución de los compuestos **1**, **2**, **5** y $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ se han realizado

experimentos ^1H - ^1H NOESY de RMN para conocer qué grupos están cercanos al grupo irradiado en disolución.

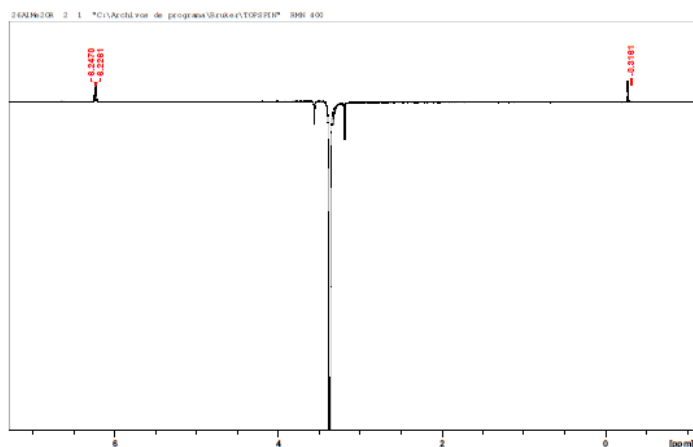
Cuando para el compuesto $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ se irradia sobre la señal de los protones de los grupos metilo unidos a aluminio no se observa la presencia de protones cercanos en el espacio (aunque este experimento no descarta que los pueda haber) (Figura 1.12). Esto está de acuerdo con que en disolución el anillo arilo no es coplanar al plano formado por el núcleo Al_2O_2 .

Figura 1.12. Espectro NOESY del compuesto $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$.



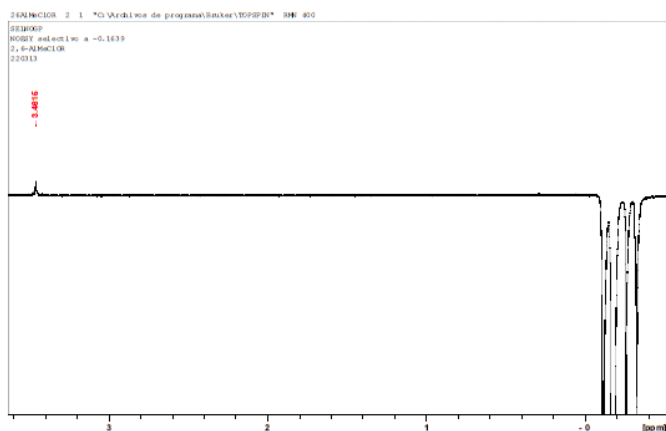
Cuando para el compuesto **1**, se irradia sobre la señal de los protones del grupo OMe, se observa que tiene cercanos en el espacio los grupos metilo unidos a aluminio (Figura 1.13), por lo que proponemos que en disolución el grupo arilóxido y el núcleo Al_2O_2 conservan la coplanaridad.

Figura 1.13. Espectro NOESY del compuesto **1**.



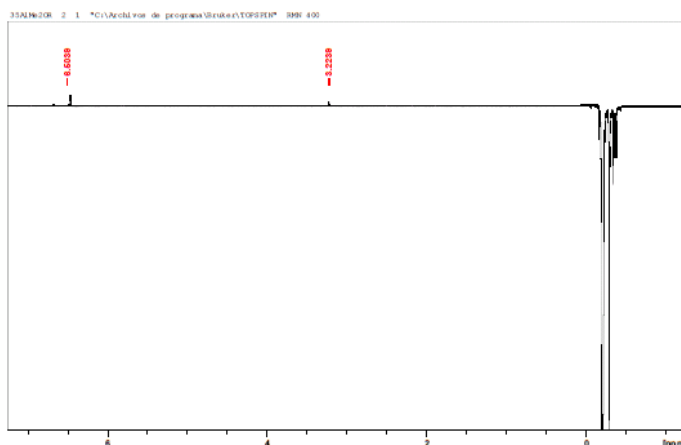
En el caso del compuesto **2**, cuando se irradia sobre la señal de los protones del grupo metilo unido a aluminio, se observa que tiene cercanos en el espacio los protones del grupo OMe (Figura 1.14), del mismo modo que ocurre para el compuesto **1**. Por ello, también proponemos que en disolución el grupo arilóxido y el núcleo Al_2O_2 conservan la coplanaridad.

Figura 1.14. Espectro NOESY del compuesto **2**.



Finalmente, cuando para el compuesto **5** se irradia sobre la señal de los protones del grupo metilo unido a aluminio, se observa que tiene cercanos en el espacio los protones del grupo OMe y los protones en *orto*- del anillo (Figura 1.15). Por ello, también proponemos que el grupo arilóxido y el núcleo Al_2O_2 conservan la coplanaridad en disolución.

Figura 1.15. Espectro NOESY del compuesto **5**.



A la vista de estos resultados, concluimos que los anillos con sustituyentes OMe (compuestos **1**, **2** y **5**) se sitúan coplanares al anillo Al_2O_2 en disolución. La disposición coplanar para el compuesto **5** en estado sólido la hemos justificado por efectos de empaquetamiento cristalino, de acuerdo con la propuesta de Barron, aunque más difícil nos resulta explicar esta disposición en disolución. De cualquier forma, lo que se deduce claramente es que cuando existe esta disposición coplanar no se observa tendencia a aumentar la nuclearidad de estos compuestos. Sin embargo, la disposición no coplanar que muestra el derivado con sustituyentes trifluorometilo, $[\text{AlMe}_2\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}}\}]_2$, es probablemente aquella más estable debida a la existencia de libre rotación. Esta disposición no impide la generación de especies de mayor

nuclearidad y, en efecto, para este sistema se observa la formación de derivados tri y tetranucleares.

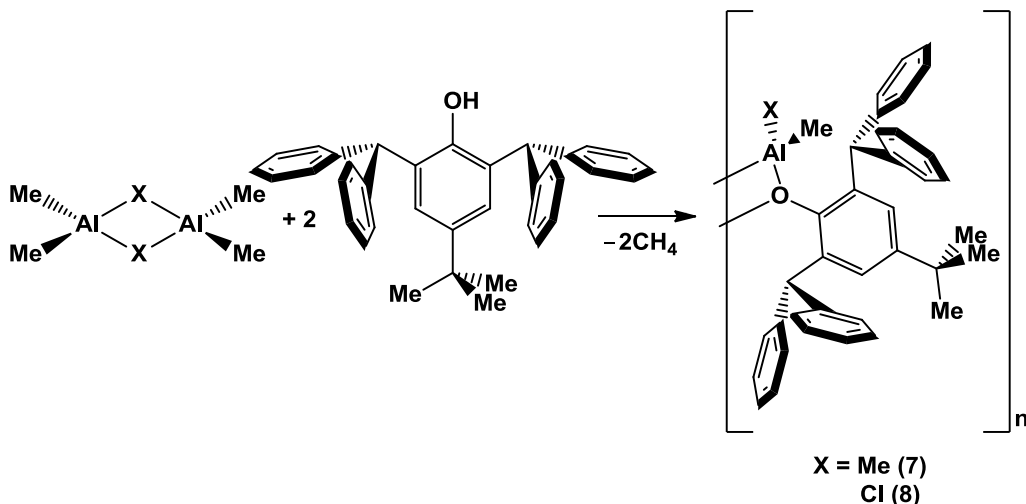
5. Síntesis de compuestos a partir de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol.

En una extensión de nuestros estudios, analizamos el efecto que puede tener la presencia de sustituyentes electrodadores voluminosos como los que contiene el fenol 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol, sintetizado por el grupo de Daniel J. Mindiola.^{[128](#)}

5.1. Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (7) y $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (8).

Se hace reaccionar un equivalente de $[\text{AlMe}_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$) con dos equivalentes de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol en tolueno a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Esquema 1.7). En la reacción con trimetilaluminio, una vez alcanzada la temperatura ambiente, la disolución se lleva a completa sequedad y se aísla un sólido naranja claro con un rendimiento de 97,7 %, que se identifica como el compuesto $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (7). Sin embargo, cuando la reacción se hace con clorodimetilaluminio, la disolución se concentra a la mitad, hasta que se forma un sólido que se disuelve por calentamiento. Tras un día a temperatura ambiente se observa la formación de agujas incoloras, que se caracterizan como el compuesto $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (8), que se obtiene con un rendimiento de 79,2 %.

Esquema 1.7. Obtención de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (**7**) y $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**8**).



En la tabla 1.13 se muestran los datos espectroscópicos de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN en C_6D_6 más significativos de los complejos **7** y **8**.

Tabla 1.13. Datos de RMN en C_6D_6 de los compuestos **7** y **8**.

| | (7) | | (8) | |
|--------------------------|---|--|---|--|
| | ^1H (δ (ppm)) | ^{13}C (δ (ppm)) | ^1H (δ (ppm)) | ^{13}C (δ (ppm)) |
| Al-CH₃ | -0,66 (s, 6H, AlCH_3) | -5,36 (s, AlCH_3) | -1,42 (s, 3H, AlCH_3) | -9,44 (s, AlCH_3) |
| C-CH₃ | 0,94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) | 30,96 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 34,27 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) | 0,92 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) | 30,89 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 34,40 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) |
| Ar-CH | 6,71 (s, 2H, CH) | 49,66 (s, CH) | 6,97 (s, 2H, CH) | 49,71 (s, CH) |
| Ph + m-Ph | 6,98-7,33 (Ph + m-Ph) | 125,70-132,24 (Ph + m-Ph) | 6,99-7,55 (Ph + m-Ph) | 125,70-130,69 (Ph + m-Ph) |

Para el compuesto **7** se observan las señales correspondientes a los protones del anillo arilóxido y a los anillos fenilo en el intervalo 6,98-7,33 ppm,

además aparece un singlete a 6,71 ppm que pertenece a los protones CH del grupo bis(difenil)metilo, un singlete a 0,94 ppm para los protones del grupo *terc*-butilo y un singlete a -0,66 ppm para los protones de los grupos metilo unidos a aluminio. Comparado con los compuestos **1** y **5**, el desplazamiento de los protones metilo unidos a aluminio aparece a campo más alto, lo cual indica una disminución significativa de la acidez de los átomos de aluminio.

En el caso del compuesto **8** se observan las señales de los protones del anillo arilóxido y los anillos fenilo en el intervalo 6,99-7,55 ppm, además aparece un singlete a 6,97 ppm que pertenece a los protones CH del grupo bis(difenil)metilo, un singlete a 0,92 ppm para los protones del grupo *terc*-butilo y un singlete a -1,42 ppm para los protones de los grupo metilo unidos a aluminio. Comparado con el compuesto **7**, el desplazamiento de los protones metilo unidos a aluminio aparece a campo más alto, indicando que este átomo de aluminio presenta un menor carácter ácido que en el derivado **7**. Este comportamiento es sorprendente, ya que la presencia del cloruro permite pensar que el aluminio debería poseer un mayor carácter ácido, como se observaba en los compuestos **1** y **2**.

Los datos de ^{13}C -RMN son concordantes con los descritos y encontrados en los espectros de ^1H -RMN.

El estudio por difracción de Rayos X ha determinado con claridad la nuclearidad del compuesto **7** en estado sólido. La estructura se representa en la figura 1.16 y la tabla 1.14 recoge los datos de distancias de enlace seleccionadas. El compuesto es un derivado dinuclear donde los grupos arilóxido actúan como ligandos puente entre ambos átomos de aluminio. Los átomos de aluminio muestran el típico entorno tetracoordinado formado por dos ligandos arilóxido y dos grupos metilo. Los anillos arilóxido se disponen casi perpendiculares el uno al otro, como también se observa en el caso del

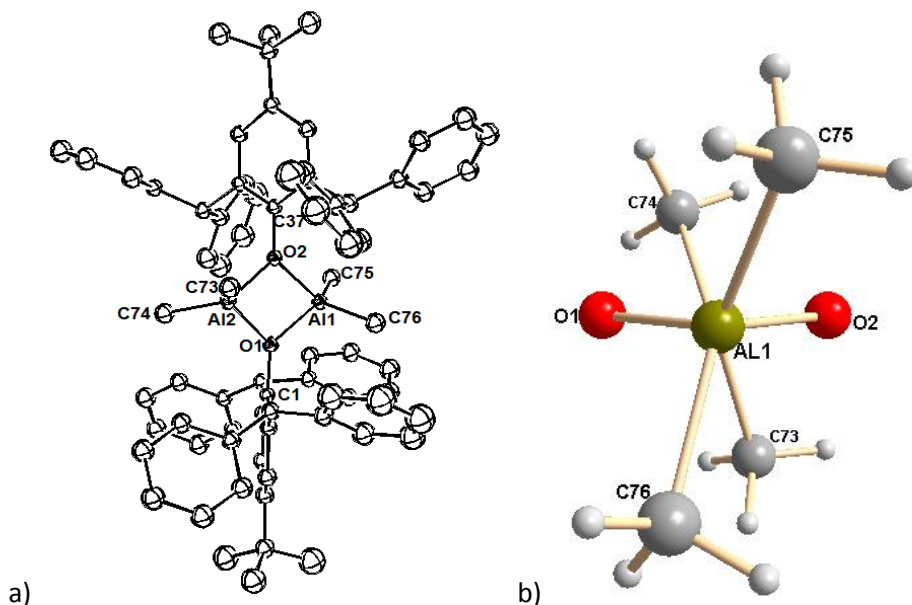
[AlMe₂{C₆F₅O}]₂.¹⁴⁰ Sin embargo en el compuesto **7** el anillo Al₂O₂ no es plano, sino que tiene una estructura tipo mariposa con un ángulo en el vértice de 11,5°. Los planos formados por MeAlMe no son paralelos, pues presentan un ángulo diedro de 34,4°, además tampoco se sitúan perpendiculares al anillo central Al₂O₂ (Figura 1.16.b). Esto no es habitual, pues en las estructuras descritas los grupos metilo están en planos Me-Al-Me paralelos entre sí y perpendiculares al núcleo Al₂O₂.^{116,140,144,149,151,160}

En este caso la distancia C-O es del orden de la observada en los compuestos **5** y [AlMe₂{3,5-(CF₃)₂C₆H₃O}]₂, por lo que deducimos que es un enlace sencillo y con posibilidad de libre rotación.

Tabla 1.14. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto **7**.

| | | | |
|------------------|----------|------------------------|----------|
| Al1-O1 | 1,879(4) | Al1-O2 | 1,867(4) |
| Al2-O1 | 1,883(4) | Al2-O2 | 1,870(4) |
| Al1-C75 | 1,924(6) | Al1-C76 | 1,953(6) |
| Al2-C73 | 1,931(6) | Al2-C74 | 1,945(6) |
| O1-C1 | 1,416(6) | O2-C37 | 1,408(6) |
| O1-Al1-O2 | 11,5 | C73-Al2-Al1-C76 | 34,4 |

Figura 1.16. a) Diagrama ORTEP del compuesto **7**. b) Vista del núcleo.



La nuclearidad de los compuestos **7** y **8** se ha estudiado en disolución mediante espectroscopia DOSY-2D. Los espectros y las correspondientes rectas de correlación se recogen en el anexo II.

Tabla 1.15. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental.

| Compuesto | PM _{exp} (g mol ⁻¹) | log D | PM _t (g mol ⁻¹) | % error |
|--|---|---------|--|---------|
| [AlMe ₂ {2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- ^t Bu-C ₆ H ₂ O}] (7) | 543 | - 9,364 | 538,80 | -0,8 % |
| [AlClMe{2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- ^t Bu-C ₆ H ₂ O}] (8) | 547 | - 9,420 | 558,80 | 2,1 % |

Como se puede observar en la tabla 1.15, los resultados del estudio DOSY-2D indican que estos compuestos, que contienen un ligando arilóxido muy voluminoso, son mononucleares en disolución, mientras que como se ha demostrado el compuesto **7**, en estado sólido, es dinuclear. Sin embargo, en este aspecto es conveniente tener en cuenta que la nuclearidad puede variar

por efecto de la temperatura, de modo que los cristales, para el estudio en estado sólido, se obtienen a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el estudio en disolución se hace a temperatura ambiente. Este comportamiento contrasta con el encontrado para los derivados **1**, **2** y **5** con sustituyentes electrodoadores poco voluminosos que mantienen en disolución la nuclearidad observada en el estado sólido.

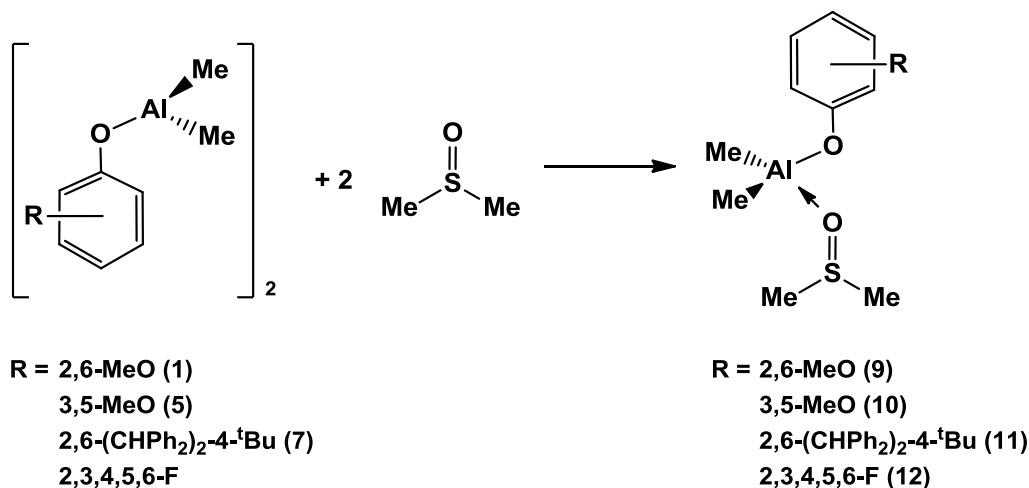
6. Compuestos homometálicos arilóxido de aluminio en presencia de DMSO.

Los resultados descritos anteriormente ponen de manifiesto que la naturaleza del precursor reactivo de aluminio y del ligando arilóxido determinan de una forma muy directa la disposición estructural del compuesto final obtenido en cada reacción. Por otro lado, resultaba de interés analizar el efecto estructural que podría tener en este tipo de compuestos, la reacción frente a una base de Lewis. Para ello, se ha elegido un disolvente polar como DMSO. Además, el estudio de este efecto se ha extendido al complejo con el ligando pentafluorofenóxido con el objetivo de analizar el comportamiento de la presencia de sustituyentes electroattractores en el grupo arilóxido.

6.1. Síntesis de $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})(\text{dmsO})]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (9), $3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (10), $2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2$ (11) y C_6F_5 (12)).

En todos los casos se lleva a cabo la reacción del correspondiente derivado de aluminio $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ con dos equivalentes de DMSO en tolueno a temperatura ambiente (Esquema 1.8).

Esquema 1.8. Obtención de los compuestos 9-12.



Para el compuesto **1**, tras dos días de reacción se evapora la mitad del volumen de la disolución y al cabo de un día a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aparecen cristales blancos, que se identifican como el compuesto $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (**9**). El rendimiento de la reacción es del 67,8%.

Sin embargo, al hacer reaccionar los compuestos **5** o **7** con DMSO bajo las mismas condiciones se obtienen mezclas de compuestos, entre los cuales se identifica la presencia, de forma mayoritaria, de los compuestos $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (**10**) y $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (**11**), respectivamente. Conviene destacar que cuando se realizan estas reacciones en tubo de RMN provisto de una válvula tipo Young, sí es posible obtener los compuestos **10** y **11** como únicos productos.

Asimismo, en la reacción de $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ con dos equivalentes de DMSO en C_6D_6 , en un tubo de RMN, se identifica espectroscópicamente la formación del compuesto $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (**12**).

Los compuestos **9-12** se han caracterizado por espectroscopia de RMN. Las tablas 1.16 y 1.17 recogen los datos para los compuestos **9** y **10**, respectivamente, observándose que los desplazamientos químicos encontrados están de acuerdo con las estructura propuestas. En ambos casos se observa que los protones de los grupos metilo unidos a aluminio cambian de valor de resonancia con respecto al derivado dinuclear de aluminio que se utiliza como precursor. En el caso del derivado **9**, el desplazamiento para los protones metílicos unidos a aluminio aparece a campo un poco más bajo que en el caso del compuesto **1** ($\delta = -0,27$ ppm), lo cual indica que el átomo de aluminio posee un mayor carácter ácido. Mientras que para el compuesto **10**, el desplazamiento para los protones metílicos unidos a aluminio aparece a campo un poco más alto que en **5** ($\delta = -0,20$ ppm), por tanto, el átomo de aluminio presenta un carácter algo menos ácido. Parece que se produce un efecto opuesto en función de si los sustituyentes están en las posiciones *orto*- o en *meta*-. Cabe señalar que se debería esperar que los protones metílicos fuesen más ácidos en los derivados mononucleares con DMSO coordinado que en las especies dinucleares de partida.

Tabla 1.16. Datos de RMN en C₆D₆ del compuesto **9**.

| | ¹ H - (δ (ppm), J (Hz)) | ¹³ C - δ (ppm) |
|--------------------------|--|----------------------------------|
| Al-CH₃ | -0,23 (s, 6H, AlCH ₃) | -8,23 (s, AlCH ₃) |
| S-CH₃ | 1,95 (s, 6H, SCH ₃) | 37,70 (s, SCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,51 (s, 6H, OCH ₃) | 55,17 (s, OCH ₃) |
| <i>m</i>-Ph | 6,50 (d, 2H, <i>m</i> -Ph, ³ J _{HH} = 8) | 105,75 (s, <i>m</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | 6,67 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, ³ J _{HH} = 8) | 115,16 (s, <i>p</i> -Ph) |
| C-O | - | 141,47 (s, <i>i</i> -OAr) |
| C-OMe | - | 150,21 (s, <i>o</i> -OAr) |

Tabla 1.17. Datos de RMN en C₆D₆ del compuesto **10**.

| | ¹ H - (δ (ppm), J (Hz)) | ¹³ C - δ (ppm) |
|--------------------------|--|-------------------------------|
| Al-CH₃ | -0,24 (s, 6H, AlCH ₃) | -8,68 (s, AlCH ₃) |
| S-CH₃ | 1,57 (s, 6H, SCH ₃) | 36,43 (s, SCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,47 (s, 6H, OCH ₃) | 54,83 (s, OCH ₃) |
| p-Ph | 6,23 (t, 1H, ⁴ J _{HH} = 2, p-Ph) | 91,31 (s, p-Ph) |
| o-Ph | 6,43 (d, 2H, ⁴ J _{HH} = 2, o-Ph) | 98,95 (s, o-Ph) |
| C-O | - | 162,45 (s, i-OAr) |
| C-OMe | - | 163,21 (s, o-OAr) |

Tabla 1.18. Datos de RMN más significativos en C₆D₆ del compuesto **11**.

| | ¹ H - δ (ppm) | ¹³ C - δ (ppm) |
|--------------------------|---|--|
| Al-CH₃ | -0,15 (s, 6H, AlCH ₃) | -7,06 (s, AlCH ₃) |
| S-CH₃ | 1,03 (s, 6H, SCH ₃) | 37,06 (s, SCH ₃) |
| C-CH₃ | 1,16 (s, 9H, C(CH ₃) ₃) | 31,83 (s, C(CH ₃) ₃) 34,31 (s, C(CH ₃) ₃) |
| Ar-CH | 6,52 (s, 2H, CH) | 51,14(s, CH) |

Tabla 1.19. Datos de RMN en C₆D₆ del compuesto **12**.

| | ¹ H - δ (ppm) | ¹³ C - δ (ppm) |
|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Al-CH₃ | -0,32 (s, 6H, AlCH ₃) | -9,87 (s, AlCH ₃) |
| S-CH₃ | 1,62 (s, 6H, SCH ₃) | 37,12 (s, SCH ₃) |

En cuanto al complejo **11** (Tabla 1.18), se observa que los grupos metilo unidos a aluminio presentan un gran desplazamiento hacia campo bajo, indicando un claro aumento del carácter ácido del átomo de aluminio con respecto al compuesto **7** (δ = -0,66 ppm).

Sin embargo, en el compuesto **12** (Tabla 1.19) no se observa desplazamiento de la señal de los protones de los grupos metilo unidos a aluminio con respecto al compuesto [AlMe₂{C₆F₅O}]₂ (δ = -0,31 ppm). ¹⁴⁰

Por tanto, se puede observar que los compuestos con sustituyentes electrodadores en posiciones *orto*- presentan un átomo de aluminio con mayor carácter ácido que sus precursores, mientras que con los sustituyentes en *meta*- disminuye. Si bien, en el caso de los derivados con sustituyentes electroattractores la acidez del átomo de aluminio no varía.

Así pues, comparando los compuestos con DMSO, se observa que los derivados con sustituyentes electrodadores son los que presentan un átomo de aluminio con un mayor carácter ácido, $11 > 9 \approx 10 > 12$. En realidad se observa el efecto contrario a lo esperado, pues los grupos alquilo poseen un efecto inductivo $+I$, por lo que se podría esperar que cediesen densidad electrónica al anillo y, por tanto, al átomo de aluminio, mientras que los grupos fluoruro tienen un efecto inductivo $-I$, por lo que cabría esperar que retirasen densidad electrónica y el átomo de aluminio fuese el más ácido. Una posible explicación para este efecto sería la existencia de retrodonación de densidad electrónica al átomo de aluminio mediante una interacción $Al \cdots F$ en **12**. Finalmente, los grupos alquilo en **11** poseen efecto inductivo $+I$, pero debido al impedimento estérico ejercido por el anillo y a que los grupos fenilo no pueden interaccionar con el átomo de aluminio, son los que menos densidad cederían al átomo de aluminio y, de este modo, los más ácidos.

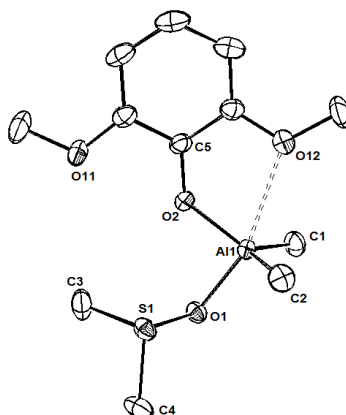
La estructura del compuesto **9** en estado sólido se ha determinado mediante el estudio por difracción de Rayos X (Figura 1.17, Tabla 1.20). El compuesto es un derivado mononuclear donde el átomo de aluminio muestra una disposición pseudopentacoordinada con un entorno de bipirámide trigonal distorsionada. El aluminio se enlaza con un ligando arilóxido, dos grupos metilo y una molécula de DMSO, además interacciona de forma no

covalente con el átomo de oxígeno del grupo OMe. Admitiendo que dicha disposición se mantiene en disolución podemos justificar el carácter más ácido de dicho aluminio en comparación con el compuesto **1**, que presenta un entorno pseudooctaédrico en estado sólido.

Tabla 1.20. Distancias de enlace (Å) seleccionadas del compuesto **9**.

| | | | |
|----------------|-----------|---------------|------------|
| Al1-O2 | 1,772(2) | Al1-O1 | 1,8961(18) |
| Al1-O12 | 2,5935(2) | Al1-C1 | 1,956(3) |
| Al1-C2 | 1,960(3) | S1-O1 | 1,5352(17) |
| S1-C3 | 1,769(4) | S1-C4 | 1,770(3) |
| O2-C5 | 1,341(3) | | |

Figura 1.17. Diagrama ORTEP del compuesto **9**.



Estos resultados muestran con claridad la influencia del disolvente en el comportamiento estructural de este tipo de compuestos. Cuando el compuesto que contiene el fragmento “AlMe₂OAr” se encuentra en disolventes no coordinantes como el tolueno se forma el compuesto dinuclear **1**, pero en presencia de un disolvente coordinante como el DMSO, se genera la especie mononuclear **9**, donde el DMSO se ha coordinado al aluminio.

Se ha observado que el ligando 3,5-dimetoxifenóxido tiende a dar mezclas de compuestos en disolución, que pueden ser atribuidas a su posible facilidad de formar compuestos de mayor nuclearidad. Por ello, y como la estructura en estado sólido del compuesto **10** es desconocida resulta de interés conocer su comportamiento estructural en disolución. Por ello se ha realizado un estudio espectroscópico DOSY-2D del mismo. El espectro y la recta de correlación se recoge en el anexo II.

Los datos recogidos en la tabla 1.21 permiten concluir que el compuesto **10** es mononuclear en disolución.

Tabla 1.21. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental.

| Compuesto | PM _{exp} (g mol ⁻¹) | log D | PM _t (g mol ⁻¹) | % error |
|--|---|---------|--|---------|
| [AlMe ₂ {3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ O}(dmsO)] (10) | 300 | - 9,185 | 288,16 | -4,1 % |

Por otra parte, los compuestos con sustituyentes electrodonadores voluminosos resultaban mononucleares en disolución, por lo que proponemos que el compuesto **11** sigue siendo mononuclear en disolución, debido tanto al impedimento estérico del ligando como a la presencia estabilizadora del DMSO.

Finalmente, cabe señalar que en todos los compuestos con sustituyentes flúor en el grupo arilóxido presentes a lo largo de esta Memoria ha resultado imposible realizar estudios de su estructura en disolución mediante DOSY-2D.

II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS ALUMINATO DE METALES ALCALINOS.

Síntesis y caracterización de compuestos aluminato de metales alcalinos.

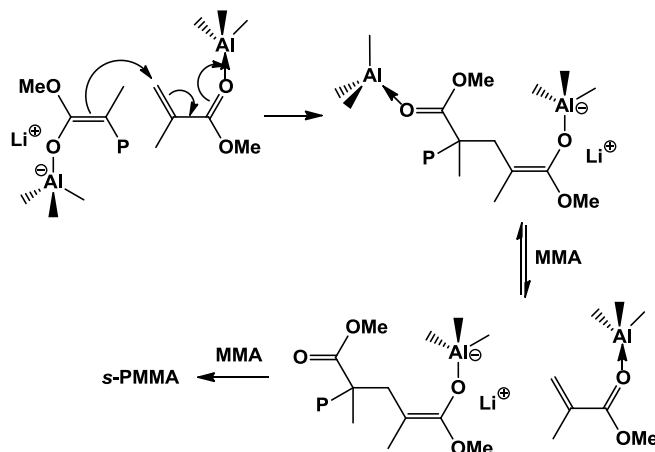
1. Antecedentes bibliográficos.

Tras estudiar el comportamiento de los derivados arilóxido monometálicos de aluminio, descritos en el capítulo anterior, hemos extendido nuestro trabajo a compuestos heterometálicos de aluminio y un metal alcalino con ligandos arilóxido que presenten funcionalidades en el anillo.

En la bibliografía se ha descrito que, en esta clase de derivados, los puentes del tipo Al-O-M (M = metal alcalino) sitúan a los metales en posiciones cercanas, lo cual puede dar lugar a una mayor comunicación química entre ellos, modificándose las propiedades fundamentales de cada metal individual a través de una interacción cooperativa, ofreciendo propiedades físicas y reactividades interesantes que no se podrían conseguir en sistemas monometálicos.¹⁶¹

Se conocen, desde hace tiempo, compuestos aluminato de metales alcalinos con ligandos que poseen un oxígeno como átomo dador, aunque no hay demasiados ejemplos.^{77,80} Este tipo de compuestos, han mostrado ser útiles en diversas aplicaciones, como por ejemplo, en la polimerización de monómeros polares, resultando interesante su actividad catalítica en la polimerización aniónica de acrilatos (Esquema 2.1).^{64,162}

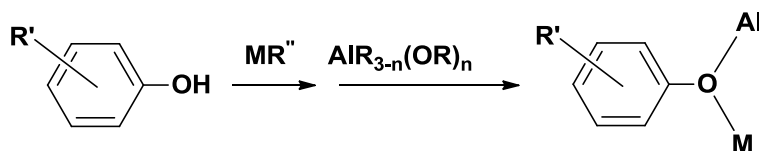
Esquema 2.1. Polimerización aniónica de metilmetacrilato catalizada por especies de litio y aluminio.



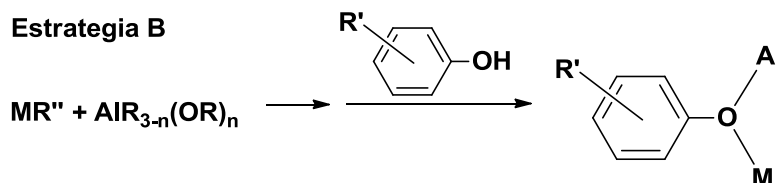
Existen dos posibles vías de síntesis para la preparación de estos derivados heterometálicos (Esquema 2.2). La estrategia A consiste en generar un intermedio por reacción entre un precursor con un hidrógeno ácido, como puede ser un fenol y un derivado alquilo de metal alcalino, y a este fenol metalado añadirle un compuesto de aluminio. La estrategia B consistiría en generar un intermedio a partir del compuesto de aluminio y el derivado alquilo de metal alcalino y posteriormente llevar a cabo la reacción con el fenol.

Esquema 2.2. Estrategias de síntesis de derivados aluminato de metales alcalinos.

Estrategia A



Estrategia B



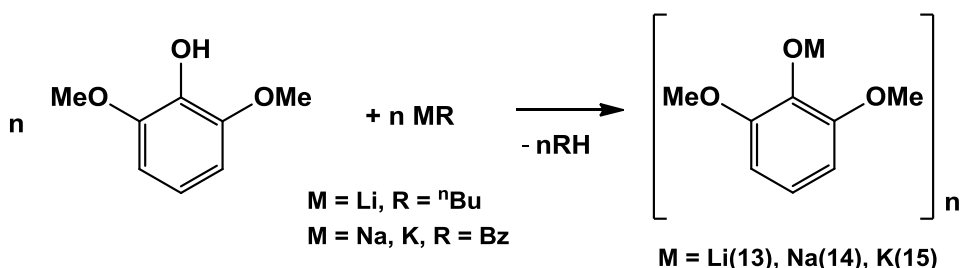
Utilizando algunos de los precursores fenoles que ya se han usado para obtener los resultados que se describen en el capítulo anterior hemos llevado a cabo una serie de reacciones que se comentan a continuación, con el objetivo de preparar y caracterizar derivados heterometálicos con la presencia de aluminio y un metal alcalino.

2. Reacciones con el precursor de ligando 2,6-dimetoxifenol.

2.1. Síntesis de $[M\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_n$ ($M = Li(13), Na(14), K(15)$).

Para lograr la formación de los compuestos aluminato, siguiendo la estrategia A del esquema 2.2, se requiere, inicialmente, formar los derivados arilóxido con los metales alcalinos. Para ello se hace reaccionar un equivalente del fenol con un equivalente del precursor de metal alcalino apropiado en tolueno a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Esquema 2.3).

Esquema 2.3. Obtención de $[M\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_n$ ($M = Li(13), Na(14), K(15)$).



En el caso del compuesto de litio se usa como reactivo de metal alcalino el reactivo comercial butillitio. Sin embargo, para los compuestos de sodio y potasio se utilizan bencilsodio y bencilpotasio, respectivamente, dado que los compuestos butilo de dichos metales son extremadamente inestables al aire. Además una ventaja de utilizar los compuestos bencilo es que como sub-producto de reacción se obtiene tolueno, que también es el medio de reacción.

Como resultado de esta reacción se aíslan en forma de sólidos cristalinos los compuestos $[Li\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_6$ (**13**) y $[Na\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_6$ (**14**), con un rendimiento de 85 % y 53 % respectivamente, y

como un sólido blanco el derivado $[K\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_n$ (**15**), con un 54 % de rendimiento. Estos compuestos han sido caracterizados por análisis elemental, 1H -RMN, ^{13}C -RMN y DOSY-2D, y **13** además por 7Li -RMN. También ha sido posible obtener monocristales de los compuestos **13** y **14** de una calidad adecuada para su estudio por difracción de Rayos X.

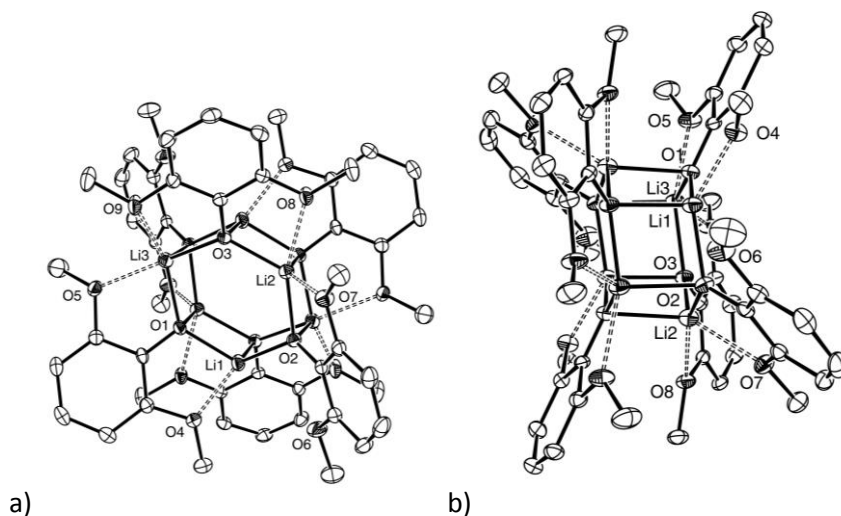
Tabla 2.1. Datos de 1H RMN en C_6D_6 de los compuestos **13**, **14** y **15**.

| | 13 (δ (ppm), J (Hz)) | 14 (δ (ppm)) | 15 (δ (ppm)) |
|-------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| O-CH₃ | 3,16 (s, 6H, OCH ₃) | 3,24 (s, 6H, OCH ₃) | 3,13 (s, 6H, OCH ₃) |
| m-Ph | 6,47 (d, 2H, m-Ph, $^3J_{HH} = 7$) | 6,51 | 6,41 |
| p-Ph | 6,55 (t, 1H, p-Ph, $^3J_{HH} = 7$) | (m, 3H, Ph) | (m, 3H, Ph) |

En la tabla 2.1 se muestran los datos espectroscópicos de 1H -RMN en C_6D_6 . La formación de estos compuestos se corrobora por la desaparición de la señal del grupo OH en el espectro de 1H -RMN. Los desplazamientos químicos que se observan para los tres compuestos aparecen a valores muy parecidos. Así pues, se observa un singlete a 3,16 (**13**), 3,24 (**14**) y 3,13 (**15**) ppm para los seis protones de los grupos metóxido. Las señales de los protones del anillo aromático también aparecen a valores similares, observándose un multiplete a 6,51 (**14**) y a 6,41 (**15**) ppm, y mostrándose un poco diferente el caso del compuesto de litio (**13**) que presenta un doblete a 6,47 ppm para los protones en *meta*- y un triplete a 6,55 ppm para el protón en *para*-. Por su parte, el espectro de 7Li -RMN en C_6D_6 muestra un singlete a 1,79 ppm para el compuesto **13**.

El estudio por difracción de Rayos X ha determinado con claridad la nuclearidad de los compuestos **13** y **14** en estado sólido. Las figuras 2.1 y 2.2 muestran las estructuras cristalinas y las tablas 2.2 y 2.3 recogen las distancias de enlace seleccionadas.

Figura 2.1. Diagrama ORTEP del compuesto **13**. a) Vista frontal. b) Vista lateral.



Podemos observar en la figura 2.1.a que el compuesto **13** posee una estructura de caja hexametálica con seis átomos de litio unidos por seis puentes de oxígeno pertenecientes al arilóxido. Esta disposición ya ha sido previamente descrita en la bibliografía para otros derivados arilóxido de litio^{163,164} y sigue el principio de apilamiento de anillos postulado por Snaith y colaboradores.^{165,166} Cada anillo está compuesto por tres átomos de litio y tres átomos de oxígeno. Cada átomo de oxígeno muestra una coordinación μ_3 enlazándose a tres átomos de litio, dos del mismo anillo y otro del otro anillo. Es importante destacar que la distancia media Li-O en el anillo es menor que la distancia media Li-O entre anillos, por lo que el lateral de la caja hexametálica posee una disposición rectangular (Figura 2.1.b), y no cuadrada.

Como se muestra en la tabla 2.2, las distancias Li-O están dentro del intervalo encontrado en la literatura (entre 1,70-2,10 Å).^{81,167} Por otra parte, las distancias Li...OMe, se encuentran entre 2,050 y 2,260 Å, lo cual indica que existe una interacción entre los átomos de litio y los átomos de oxígeno de los grupos metóxido, de modo que Li2 y Li3 presentan una inusual geometría

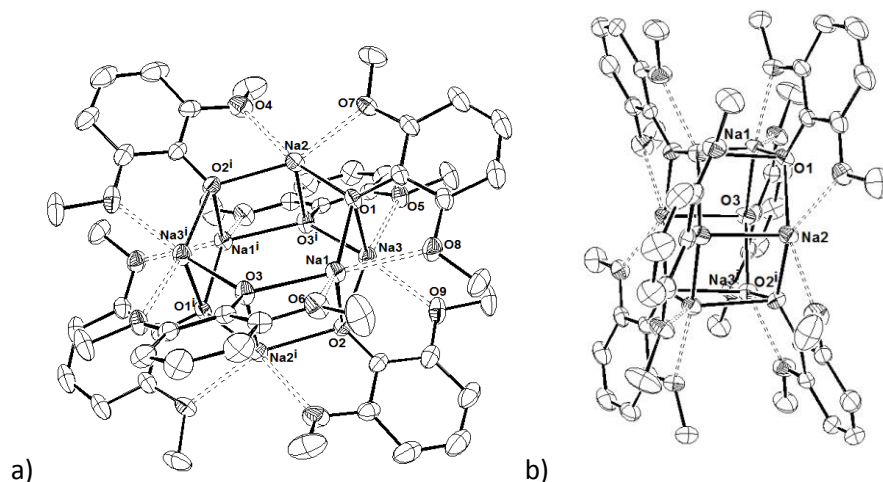
pentacoordinada. Para el enlace Li1...O6 la distancia es mucho mayor (2,855 Å), por tanto, es el único oxígeno de un grupo metóxido que no está interaccionando con litio y Li1 posee un entorno tetraédrico. Esta disposición probablemente sea debida a las restricciones impuestas por la rigidez del núcleo hexametálico.

Tabla 2.2. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de [Li{2,6-(MeO)₂C₆H₃O}]₆ (**13**).

| | | | |
|-----------------|----------|-----------------|----------|
| Li1-O2 | 1,908(4) | Li1-O1 | 1,929(4) |
| Li2-O2 | 1,946(4) | Li2-O3 | 1,951(4) |
| Li3-O3 | 1,959(4) | Li3-O1 | 1,961(4) |
| Li1-O3#1 | 1,982(4) | Li2-O1#1 | 2,058(4) |
| Li3-O2#1 | 2,035(4) | Li2#1-O1 | 2,058(4) |
| Li3#1-O2 | 2,035(4) | Li1#1-O3 | 1,982(4) |
| Li1...O4 | 2,050(4) | Li2...O7 | 2,228(4) |
| Li2...O8 | 2,260(4) | Li3...O5 | 2,179(4) |
| Li3...O9 | 2,244(4) | Li1 O6 | 2,855 |

Es importante destacar que la estructura se estabiliza debido a la presencia de las interacciones de los grupos metóxido con los átomos de litio, de modo que la presencia de sustituyentes en posición *orto*- tiene un efecto estabilizante decisivo. De hecho, se ha intentado llevar a cabo la reacción de derivados alquilo de litio (LiⁿBu y LiMe) con 3,5-dimetoxifenol, pero se observa la formación de un sólido blanco insoluble que no es posible caracterizar y que probablemente corresponda a especies con un estado de agregación elevado.

Figura 2.2. Diagrama ORTEP del compuesto **14**. a) Vista frontal. b) Vista lateral.



Para el compuesto **14**, podemos observar en la figura 2.2.a que posee la misma disposición que el compuesto **13**, es decir, una estructura de caja hexametálica con seis átomos de sodio unidos por seis puentes de oxígeno pertenecientes al arilóxido. De igual modo que en **13**, las caras superior e inferior del prisma hexagonal están compuestas por tres átomos de sodio y tres átomos de oxígeno del arilóxido. Cada átomo de oxígeno muestra una coordinación μ_3 enlazándose a tres átomos de sodio, dos del mismo anillo y otro del otro anillo. De nuevo, la distancia media Na-O en el anillo es menor que la distancia media Na-O entre anillos, por lo que el lateral de la caja hexametálica posee una disposición rectangular (Figura 2.2.b).

Como se muestra en la tabla 2.3, las distancias Na-O están dentro del intervalo encontrado en la literatura (entre 2,18-2,40 Å).¹⁶⁸⁻¹⁷³ Por otra parte, también se observa la presencia de interacciones Na \cdots OMe, de modo que los átomos de sodio presentan una inusual geometría pentacoordinada de pirámide de base cuadrada. En este caso, todos los átomos de sodio presentan el mismo entorno. La restricción impuesta por el núcleo es menor que para el compuesto **13**, porque los átomos de sodio son mayores que los de litio y por

ello el prisma central es más grande. Como se puede observar, de nuevo la existencia de interacciones entre los grupos metóxido y los átomos de sodio, muestra que la presencia de sustituyentes en posición *orto*- tiene un efecto estabilizante decisivo.

Tabla 2.3. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de $[\text{Na}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (**14**).

| | | | |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| Na1-O1 | 2,260(3) | Na1-O3 | 2,280(3) |
| Na2-O1 | 2,253(3) | Na2-O2#1 | 2,256(3) |
| Na3#1-O3 | 2,279(3) | Na3#1-O2#1 | 2,261(3) |
| Na1-O2 | 2,335(3) | Na2-O3#1 | 2,346(3) |
| Na3-O1 | 2,370(3) | Na2#1-O3 | 2,346(3) |
| Na3#1-O1#1 | 2,370(3) | Na1#1-O2#1 | 2,335(3) |
| Na1...O6 | 2,407(3) | Na1...O8 | 2,423(3) |
| Na2...O7 | 2,372(3) | Na2...O4 | 2,381(3) |
| Na3#1...O9#1 | 2,307(3) | Na3#1...O5#1 | 2,434(3) |

Una vez analizadas las estructuras en estado sólido, para conocer mejor el comportamiento de los compuestos **13**, **14** y **15** en disolución, se ha realizado el estudio espectroscópico DOSY-2D. Para ello se han utilizado como patrones TMS, PhN y TPhN.

El espectro DOSY-2D obtenido para el compuestos **13** se muestra en la figura 2.3. A partir de este espectro se obtiene el valor del coeficiente de difusión (D) y se generan las rectas de correlación que se muestran en la figura 2.4. Para el derivado **13** se han calculado las rectas empleando tanto el PM como el volumen, obtenido éste último por cálculos teóricos a partir de la geometría optimizada de la molécula correspondiente.

Figura 2.3. Espectro DOSY-2D del compuesto **13**.

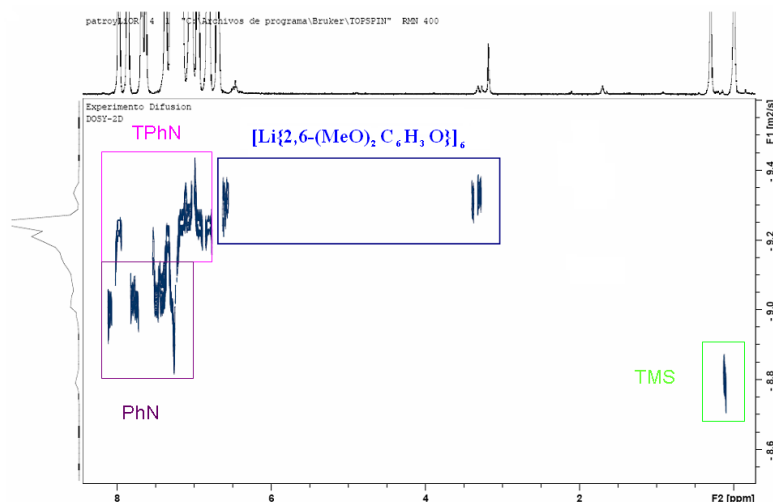
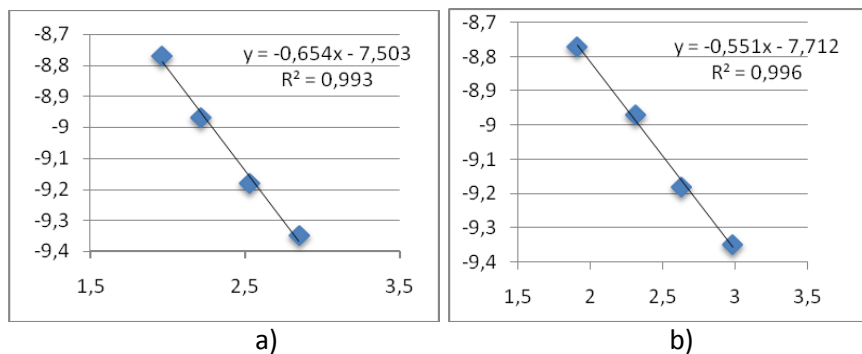


Figura 2.4. a) Correlación entre D y el volumen para el compuesto **13**. b) Correlación entre el D y el peso molecular para el compuesto **13**.



En la figura 2.4 se puede ver que para el compuesto **13** la recta se ajusta con una correlación alta ($R^2 = 0,996$), de modo que podemos concluir que se comporta igual que en estado sólido y se mantiene la nuclearidad en disolución.

Tabla 2.4. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental.

| Compuesto | PM _{exp} (g mol ⁻¹) | log D | PM _t (g mol ⁻¹) | % error |
|---|---|---------|---|---------|
| [Li{2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ O}] ₆ (13) | 943 | -9,351 | 960,55 | 1,8 % |
| [Na{2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ O}] ₃ (14) | 543,79 | - 9,324 | 528,45 | 2,9 % |
| [K{2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ O}] ₃ (15) | 582,48 | - 9,42 | 576,78 | 1 % |

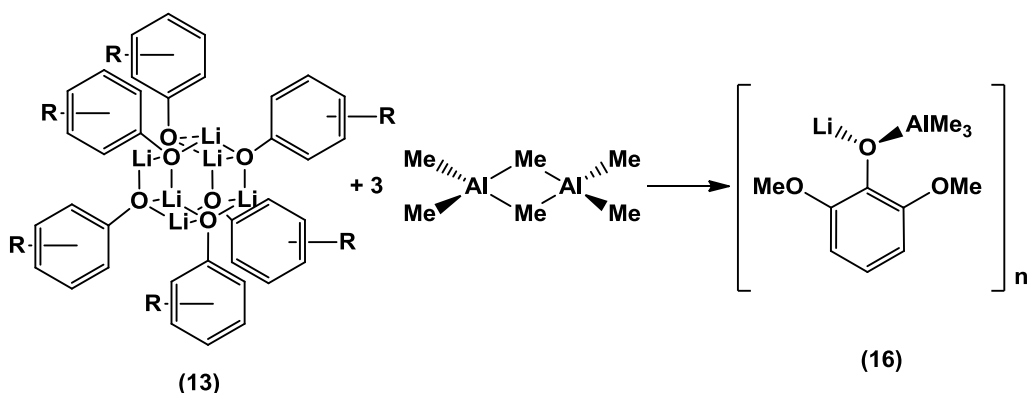
Además este estudio muestra que, en estos compuestos, cuando se establece la correlación con respecto al volumen o con respecto al peso molecular los resultados son los mismos. Esta observación nos indica que podemos suponer que nuestras moléculas se pueden considerar como esféricas. Por ello, en los estudios DOSY-2D llevados a cabo con los compuestos **14** y **15** se han realizado las correlaciones del peso molecular. De este modo, generamos las rectas de calibración que se encuentran recogidas en el anexo II junto con los espectros. A partir de los datos obtenidos, se puede estimar el valor del peso molecular en disolución y como se muestra en la tabla 2.4, se concluye que el derivado de litio **13** mantiene su nuclearidad en disolución mientras que el compuesto de sodio **14** se fragmenta a la mitad, comportándose en disolución como un compuesto trinuclear. También el compuesto de potasio **15** tiene la misma nuclearidad en disolución que **14**.

2.2. Síntesis de [AlLiMe₃{2,6-(MeO)₂C₆H₃O}]₃ (**16**).

Una vez obtenidos los derivados arilóxido de metales alcalinos, y siguiendo la estrategia A del esquema 2.2, se lleva a cabo la reacción de **13** con [AlMe₃]₂ en proporción 1:3 en tolueno a -78 °C (Esquema 2.4). Se obtiene un sólido blanco que se disuelve por posterior calentamiento. Después de dos

días almacenado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, se aísla como un sólido cristalino el compuesto $[\text{AlLiMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_3$ (**16**) con un rendimiento del 57 %. Este compuesto se ha podido caracterizar por análisis elemental, ^1H -RMN, ^7Li -RMN, ^{13}C -RMN y DOSY-2D. Además se han obtenido monocristales de una calidad adecuada para su estudio por difracción de Rayos X.

Esquema 2.4. Obtención de $[\text{AlLiMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_3$ (**16**).



En la tabla 2.5 se muestran los datos espectroscópicos de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN en C_6D_6 . Estos datos corroboran la estructura propuesta. Se observan las señales de ^1H -RMN correspondientes a los protones del anillo bencénico como un triplete centrado en 6,69 ppm para el protón en *para*- y un doblete centrado en 6,28 ppm para los protones en *meta*-. Además aparece un singlete a 3,39 ppm debido a los seis protones de los grupos metóxido y un singlete a -0,67 ppm de los protones de los grupos metilo unidos a aluminio. El espectro de ^7Li -RMN en C_6D_6 muestra un singlete a 0,45 ppm.

Tabla 2.5. Datos de RMN en C₆D₆ del compuesto **16**.

| | ¹ H - (δ (ppm), J (Hz)) | ¹³ C - δ (ppm) |
|--------------------------|--|-------------------------------|
| Al-CH₃ | -0,67 (s, 9H, AlCH ₃) | -8,06 (s, AlCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,39 (s, 6H, OCH ₃) | 56,22 (s, OCH ₃) |
| <i>m</i>-Ph | 6,28 (d, 2H, <i>m</i> -Ph, ³ J _{HH} = 8) | 105,94 (s, <i>m</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | 6,69 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, ³ J _{HH} = 8) | 120,67 (s, <i>p</i> -Ph) |

La nuclearidad del compuesto **16** en estado sólido se ha determinado mediante un estudio por difracción de Rayos X. La estructura se muestra en la figura 2.5 y las distancias de enlace seleccionadas se recogen en la tabla 2.6.

Podemos observar en la figura 2.5.a que el compuesto muestra una estructura heterohexametálica Li₃Al₃ con un anillo central hexagonal Li₃O₃. Esta disposición parece provenir de la fragmentación por la mitad del prisma hexagonal observado en el derivado de litio **13**, generándose así la estructura hexanuclear Li₃Al₃, de modo que una de las caras hexagonales Li₃O₃ del núcleo es estabilizada por la interacción con los grupos ácidos de Lewis AlMe₃. El anillo Li₃O₃ está más distorsionado de la planaridad que en el compuesto **13**. Los fragmentos Li₂O₂ y Li₃O₁ están contenidos en el mismo plano, mientras que O₃ y Li₁ están fuera de él (0,428 Å y 0,474 Å, respectivamente) en disposición de bote (Figura 2.5.b).

Figura 2.5. Diagrama ORTEP del compuesto **16**. a) Vista frontal. b) Vista lateral.

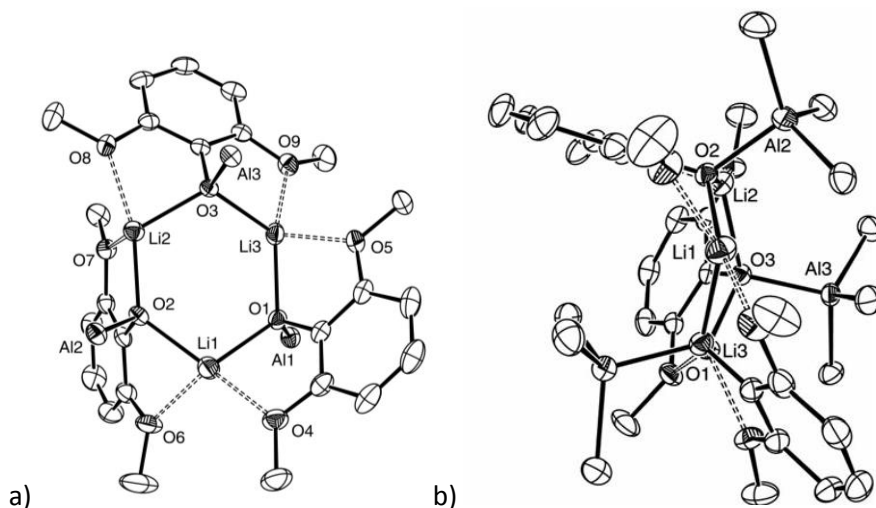


Tabla 2.6. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_3$ (**16**).

| | | | |
|-----------------|------------|-----------------|----------|
| Li1-O1 | 2,090(6) | Li1-O2 | 2,082(6) |
| Li2-O2 | 2,014(5) | Li2-O3 | 2,047(5) |
| Li3-O3 | 2,005(5) | Li3-O1 | 2,070(5) |
| Li1...O4 | 2,053(6) | Li1...O6 | 2,098(6) |
| Li2...O7 | 2,078(5) | Li2...O8 | 2,146(5) |
| Li3...O5 | 2,023(5) | Li3...O9 | 2,073(6) |
| Al1-O1 | 1,899(2) | Al2-O2 | 1,888(2) |
| Al3-O3 | 1,9208(19) | Al1-C4 | 1,981(4) |
| Al1-C5 | 1,978(3) | Al1-C6 | 1,985(3) |
| Al2-C1 | 1,971(3) | Al2-C2 | 1,977(3) |
| Al2-C3 | 1,988(3) | Al3-C8 | 1,973(3) |
| Al3-C9 | 1,976(3) | Al3-C7 | 1,982(3) |
| O1-C34 | 1,380(3) | O2-C48 | 1,365(3) |
| O3-C27 | 1,376(3) | | |

Los datos recogidos en la tabla 2.6 indican que en el núcleo Li_3O_3 las distancias Li-O son ligeramente más largas que las observadas en el compuesto **13**. Los átomos de litio están unidos por los átomos de oxígeno de los grupos arilóxido, que a la vez hacen de puente entre estos átomos de litio y los centros de aluminio tetracoordinados. Los átomos de litio consiguen un entorno tetracoordinado por el enlace a dos oxígenos de los grupos arilóxido y por interacción con dos átomos oxígeno de los grupos OMe. De nuevo, se observa que los grupos metóxido en posiciones *orto*- estabilizan la esfera de coordinación del metal.

En la vista lateral de la figura 2.5.b observamos que los fragmentos AlMe_3 están situados fuera del plano formado por el núcleo central y, además, presentan muy poco impedimento estérico. Aunque en el espectro de ^1H -RMN a temperatura ambiente todos los grupos metilo aparecen como equivalentes, sorprendentemente en el estado sólido dos están orientados hacia el mismo lado y tienen el mismo entorno, pero el tercero está dirigido hacia otro lado, y tiene un entorno distinto. Si esta estructura se mantiene en disolución, deberíamos observar en el espectro de ^1H -RMN dos señales distintas para los protones pertenecientes a estos grupos metilo unidos a aluminio, y que integrasen una para 6H y la otra para 3H. Sin embargo, el comportamiento espectroscópico real sugiere la existencia de un proceso fluxional o bien un equilibrio dinámico en disolución a esta temperatura. Por ello, se ha abordado un estudio espectroscópico a temperatura variable.

En las tablas 2.7 y 2.8 se muestran los datos de los espectros de ^1H -RMN en tolueno- d_8 del complejo **16** a 298 K y a 193 K respectivamente.

Tabla 2.7. Datos de ^1H -RMN de **16** a 298 K.

| | δ (ppm), J (Hz) |
|--------------------------|--|
| Al-CH₃ | -0,81 (s, 27H, CH ₃) |
| O-CH₃ | 3,42 (s, 18H, OCH ₃) |
| <i>m</i>-Ph | 6,26 (d, 6H, <i>m</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) |
| <i>p</i>-Ph | 6,64 (t, 3H, <i>p</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) |

Tabla 2.8. Datos de ^1H -RMN de **16** a 193 K.

| | δ (ppm), J (Hz) |
|--------------------------|--|
| Al-CH₃ | -0,94 (s, 9H, CH ₃) |
| Al-CH₃ | -0,42 (s, 18H, CH ₃) |
| O-CH₃ | 2,98 (s, 6H, OCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,31 (s, 6H, OCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,36 (s, 6H, OCH ₃) |
| <i>m</i>-Ph | 5,97(d, 2H, <i>m</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) |
| <i>m</i>-Ph | 6,24 (d, 4H, <i>m</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) |
| <i>p</i>-Ph | 6,69 (t, 2H, <i>p</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) |
| <i>p</i>-Ph | 6,76 (t, H, <i>p</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) |

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.6 donde se observa que a partir de 233 K se comienzan a desdoblar las señales y a 193 K la señal de los grupos metilo se ha separado claramente en dos resonancias diferentes de intensidad 2:1 (Figura 2.7) indicando la inequivalencia de los dos entornos de coordinación para los átomos de aluminio.

El mismo efecto observado por espectroscopia de ^1H -RMN también se manifiesta en la espectroscopia de ^7Li -RMN. La estructura mostrada en la figura 2.5.b indica que existen dos átomos de litio con entornos equivalentes (dos átomos de aluminio coordinados en dirección contraria), mientras que el tercer átomo de litio presenta un entorno diferente a los anteriores (dos átomos de aluminio coordinados en la misma dirección). Sin embargo a temperatura ambiente sólo se observa una señal en el espectro (Figura 2.8). Se llevó a cabo el estudio de ^7Li -RMN a temperatura variable en tolueno- d_8 , y observamos que de nuevo a 233K la resonancia única inicial se resuelve en dos

señales en proporción 2:1 (Figura 2.8), de acuerdo con la presencia de dos átomos de litio equivalentes y uno con un entorno diferente, tal como se observa en la estructura en estado sólido. La tabla 2.9 recoge los datos de los desplazamientos químicos correspondientes.

Figura 2.6. Espectro de ^1H -RMN de **16** a distintas temperaturas.

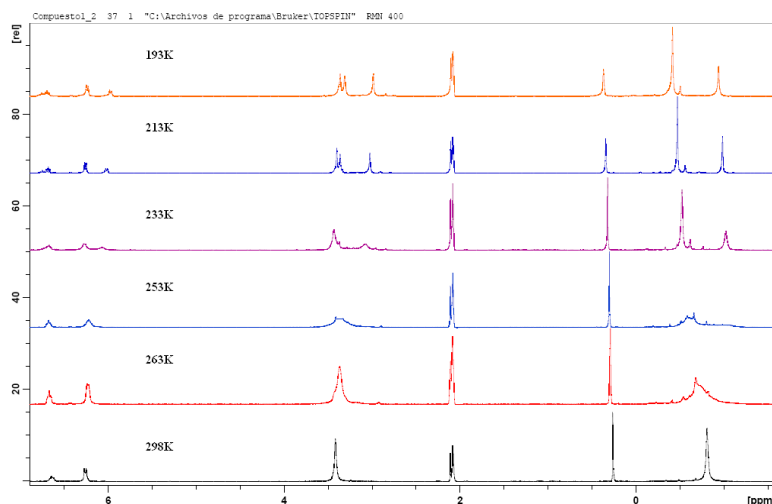


Figura 2.7. Ampliación del espectro de ^1H -RMN de la zona correspondiente a los grupos AlMe_3 a distintas temperaturas.

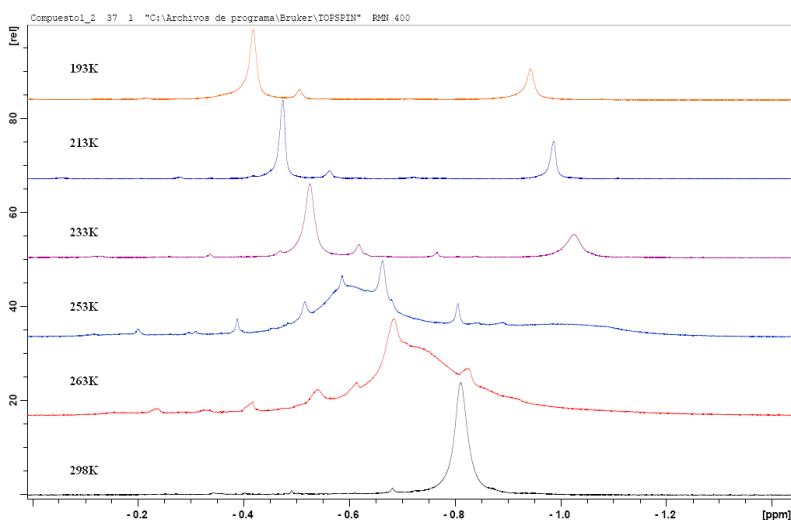
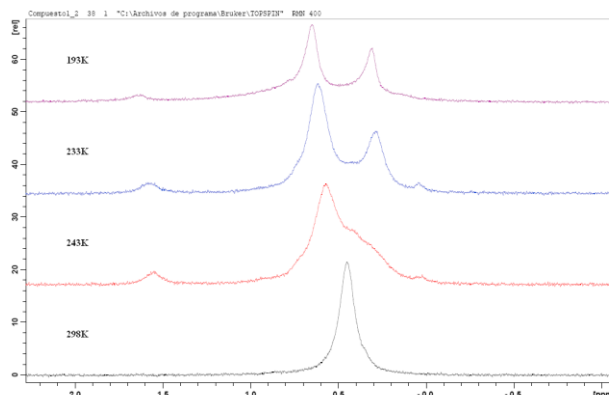


Tabla 2.9. Datos de ^7Li -RMN para **16**.

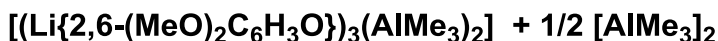
| T (K) | ^7Li - δ (ppm) |
|-------|--------------------------------|
| 298 | 0,45 (s) |
| 243 | 0,57 (s ancho) |
| 233 | 0,62 (s) y 0,29 (s) |
| 193 | 0,65 (s) y 0,31 (s) |

Figura 2.8. Espectros de ^7Li -RMN a temperatura variable para **16**.



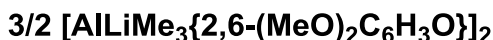
Estos datos espectroscópicos indican que en disolución a temperatura ambiente, el compuesto **16** experimenta un proceso fluxional o equilibrio dinámico que hace equivalentes los tres grupos metilo, mientras que dicho equilibrio se congela al bajar la temperatura. Este efecto llevaría a una disposición estructural estática, cuyos datos espectroscópicos estarían de acuerdo con la estructura observada en estado sólido. Corroboramos esta propuesta por estudios de DFT. Se han realizado cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-311G(d,p), observándose que para este compuesto se pueden producir en disolución dos equilibrios. En el primero (Equilibrio 2.1) tendría lugar la disociación de un grupo AlMe_3 y en el segundo (Equilibrio 2.2) la transformación del compuesto **16** en una especie tetrametálica.

Equilibrio 2.1.



$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -3,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H^\circ(298 \text{ K}) = 3,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ y } \Delta S^\circ(298 \text{ K}) = 22,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Equilibrio 2.2.



$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -2,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H^\circ(298 \text{ K}) = 2,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ y } \Delta S^\circ(298 \text{ K}) = 18,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ambos equilibrios son termodinámicamente favorables a 25 °C, con valores de ΔG° muy próximos ($-3,5$ y $-2,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), por lo que podrían tener lugar simultáneamente en disolución. Sin embargo, a temperatura ambiente el espectro de ^1H -RMN no muestra las señales correspondientes a AlMe_3 , lo que nos permite proponer que el equilibrio 2.2 sería el que realmente ocurre, de modo que a temperatura ambiente el compuesto **16** presentaría una estructura tetranuclear en disolución.

Para determinar cuál es la nuclearidad de **16** en disolución se ha realizado el estudio espectroscópico DOSY-2D. Siguiendo una metodología análoga a la descrita anteriormente, se generaron las rectas de correlación $\log D$ vs $\log V$ y $\log D$ vs $\log PM$, que se muestran en las figuras 2.9 y 2.10.

Figura 2.9. a) Correlación entre D y el volumen para **16**. b) Correlación entre D y el PM para **16**.

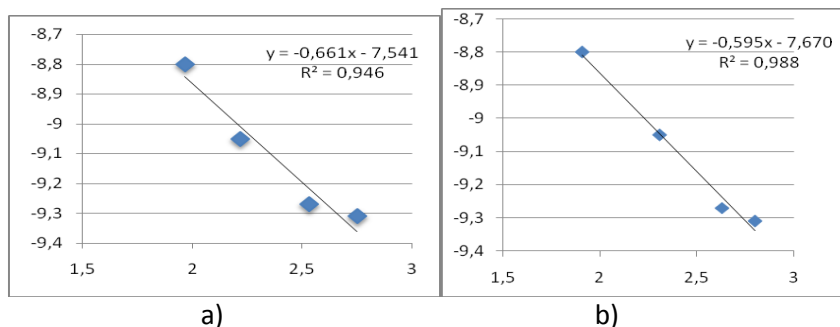
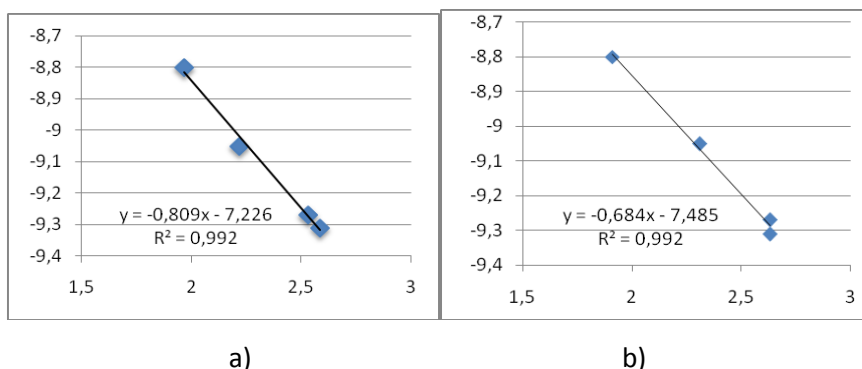


Figura 2.10. a) Correlación entre el D y el volumen para **16** como el derivado tetranuclear $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$. b) Correlación entre D y el PM para **16** como el derivado tetranuclear $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$.



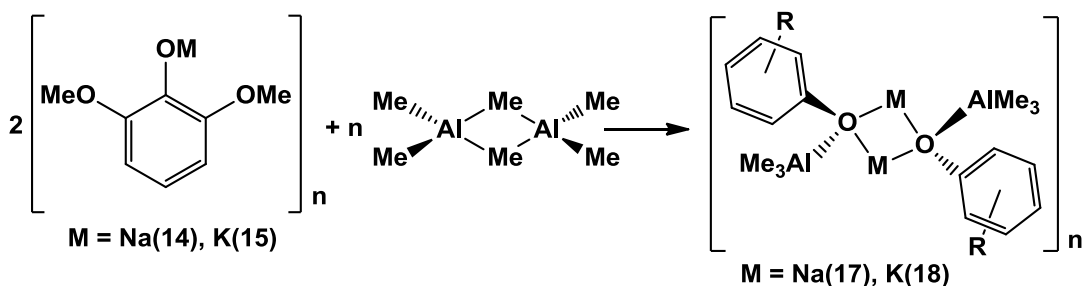
En la figura 2.9 se observa que el peso molecular no se ajusta bien a la curva de calibrado ($R^2 = 0,946$), considerando que el derivado **16** posee en disolución la misma nuclearidad que en estado sólido, esto es, es hexametálico. Sin embargo, los datos obtenidos se ajustan mejor a la recta considerando que sea un derivado tetranuclear $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ ($R^2 = 0,992$) (Figura 2.10). Este resultado estaría de acuerdo con que el compuesto **16** disuelto presenta una nuclearidad inferior a la observada en estado sólido, en consonancia con el estudio espectroscópico de RMN y los cálculos teóricos realizados que indican la existencia de un equilibrio dinámico

en disolución a temperatura ambiente con la presencia de una especie tetranuclear $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (Equilibrio 2.2).

2.3. Síntesis de $[\text{AlMMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ ($\text{M} = \text{Na}(17), \text{K}(18)$).

De una forma análoga a la síntesis del compuesto **16**, se han realizado las reacciones de los compuestos **14** y **15** con $[\text{AlMe}_3]_2$ en proporción $\text{M}:\text{Al} = 1:1$ en tolueno a -78°C (Esquema 2.5).

Esquema 2.5. Síntesis de $[\text{AlMMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ ($\text{M} = \text{Na}(17), \text{K}(18)$).



Como resultado de estas reacciones se aíslan en forma de sólidos cristalinos los compuestos $[\text{AlNaMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**17**) y $[\text{AlKMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (**18**) con un rendimiento del 11,3 % y del 54,2 %, respectivamente, que han podido ser caracterizados en disolución por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, y en estado sólido mediante un estudio de difracción de Rayos X de monocristal.

En la tabla 2.10 se muestran los datos de los espectros en C_6D_6 de ^1H -RMN. Los valores de las señales correspondientes a los protones de los grupos metóxido son prácticamente idénticos para ambos. Sin embargo, las resonancias de los protones del anillo aromático aparecen a distintos valores, observándose un doblete a 6,10 ppm para los protones en *meta*- y un triplete

a 6,30 ppm para el protón en *para*- del compuesto **18**, mientras que en el compuesto **17** aparecen a 6,30 y 6,56 ppm, respectivamente. Los grupos metilo unidos a aluminio aparecen a desplazamientos químicos muy próximos en ambos compuestos (–0,58 y –0,59 ppm), lo que indica que poseen una acidez muy similar, no influenciando en ellos el cambio de metal alcalino. Es importante observar que en el compuesto **16** los valores de los protones de los grupos metilo unidos a aluminio aparecen a –0,67 ppm, indicativo de que presentan una menor acidez que en los compuestos **17** y **18**. Este dato demuestra que frente a la similitud de los derivados de sodio y potasio, los de litio poseen un comportamiento más diferenciado.

Tabla 2.10. Datos de ^1H RMN en C_6D_6 de los compuestos **17** y **18**.

| | 17 (δ (ppm)) | 18 (δ (ppm), J (Hz)) |
|--------------------------|---------------------------------------|--|
| Al-CH₃ | –0,58 (s, 9H, AlCH ₃) | –0,59 (s, 9H, AlCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,32 (s, 6H, OCH ₃) | 3,34 (s, 6H, OCH ₃) |
| <i>m</i>-Ph | 6,30 (m, 2H, <i>m</i> -Ph) | 6,10 (d, 2H, <i>m</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$) |
| <i>p</i>-Ph | 6,56 (m, 1H, <i>p</i> -Ph) | 6,30 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$) |

Se ha realizado un estudio por difracción de Rayos X que ha permitido conocer la nuclearidad de los compuestos **17** y **18** en estado sólido (Figuras 2.11 y 2.12; Tablas 2.11 y 2.12).

La figura 2.11 muestra que el compuesto **17** presenta una estructura heterotetrametálica Na_2Al_2 con un anillo central cuadrado Na_2O_2 . Esta estructura proviene de la fragmentación por un lateral de la estructura del derivado **14**, de modo que uno de los laterales Na_2O_2 es estabilizado por la interacción con los grupos ácidos de Lewis AlMe_3 . El anillo Na_2O_2 conserva la planaridad observada en las caras laterales del compuesto **14**.

Como sucedía para el compuesto **16**, en el núcleo Na_2O_2 las distancias Na-O son ligeramente más largas que las observadas entre anillos en el compuesto **14**. En este núcleo central, los átomos de sodio están unidos por los átomos de oxígeno de los grupos arilóxido, que también hacen de puente a los centros de aluminio tetracoordinados. Los fragmentos AlMe_3 , al igual que en el compuesto **16**, presentan poco impedimento estérico pero en este compuesto sí son equivalentes.

Figura 2.11. a) Diagrama ORTEP del compuesto **17**. b) Empaquetamiento en el cristal.

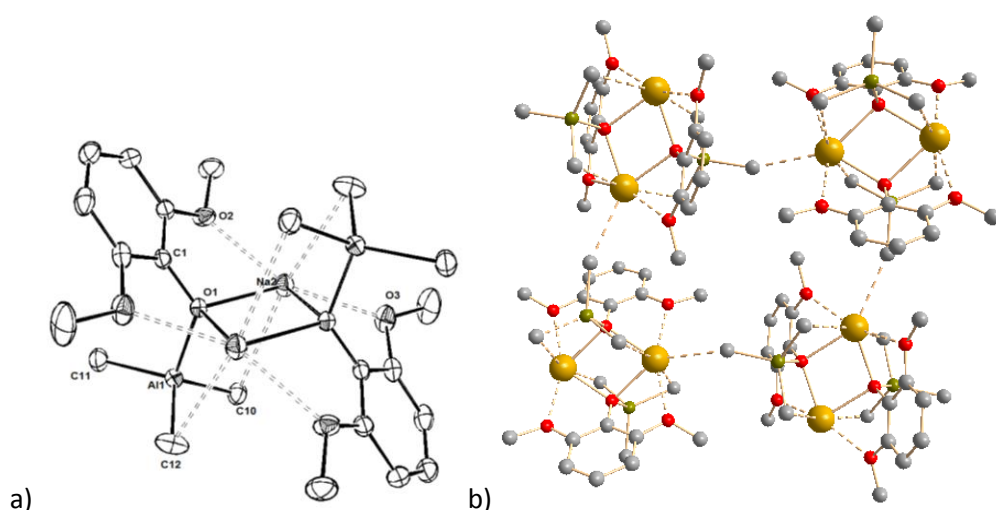


Tabla 2.11. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **17**.

| | | | |
|--------------------|------------|--------------------|------------|
| Na2-O1 | 2,3522(16) | Na2-O1#1 | 2,4511(15) |
| Na2-O3 | 2,4414(19) | Na2-O2 | 2,4712(18) |
| Al1-O1 | 1,8360(14) | Al1-C12 | 1,980(3) |
| Al1-C10 | 1,988(2) | Al1-C11 | 1,995(2) |
| O1-C1 | 1,351(2) | Na2...C10 | 2,871(3) |
| Na2...C12#1 | 2,915(3) | Na2...C11#2 | 3,078(3) |

De nuevo, se observa que los grupos metóxido en posiciones *orto*-estabilizan la esfera de coordinación del metal. Así pues, los átomos de sodio no sólo están enlazados a dos átomos de oxígeno de los grupos arilóxido sino que además presentan interacciones con los átomos de oxígeno de dos grupos metóxido y con los grupos metilo unidos a aluminio. Estos contactos Al-Me \cdots Na también contribuyen a estabilizar la esfera de coordinación del metal alcalino. La interacción análoga Al-Me \cdots Li no se observa en el derivado **16**, probablemente debido a la disposición de los grupos AlMe₃.

En el compuesto **17** dos de los grupos metilo unidos a aluminio interaccionan con el átomo de sodio del núcleo Na₂O₂ central, y el tercer metilo, muestra una interacción con un átomo de sodio de una molécula adyacente, de modo que el átomo de sodio presenta un inusual entorno heptacoordinado. Las moléculas se agregan a través de estas interacciones Al-Me \cdots Na en forma de capas paralelas al plano *bc* (Figura 2.11.b).

Cabe señalar que realizando una búsqueda en la CSD⁷⁰ de estructuras cristalinas que contengan el fragmento Al-Me \cdots Na únicamente se han descrito siete derivados. Los valores observados de las distancias Na \cdots C (2,871(3)-3,078(3) Å) en el derivado **17** se encuentran dentro del intervalo de valores descritos (2,591-3,103 Å).^{185,186} También es interesante observar que las distancias Al-C de los grupos metilo implicados en la interacción (1,980(3)-1,995(2) Å) se encuentran dentro de los valores encontrados en la bibliografía (1,973-2,010 Å),^{174,175} y están en un intervalo mayor al observado para **16** donde no existe esta interacción (1,971(3)-1,988(3) Å).

Es importante destacar que el aluminio es un átomo electropositivo, por lo que induce una gran densidad de carga negativa en sus sustituyentes metilo, favoreciendo la interacción M \cdots C-Al (M = metal alcalino) en este tipo de compuestos.

Por su parte, el compuesto **18** presenta una estructura heterotetrametálica K_2Al_2 con un anillo central cuadrado K_2O_2 similar a **17** (Figura 2.12). Además, observamos que los fragmentos $AlMe_3$, al igual que en los compuestos **16** y **17**, están muy poco impedidos estéricamente y, en esta ocasión, vuelven a ser equivalentes.

Figura 2.12. Diagrama ORTEP del compuesto **18**.

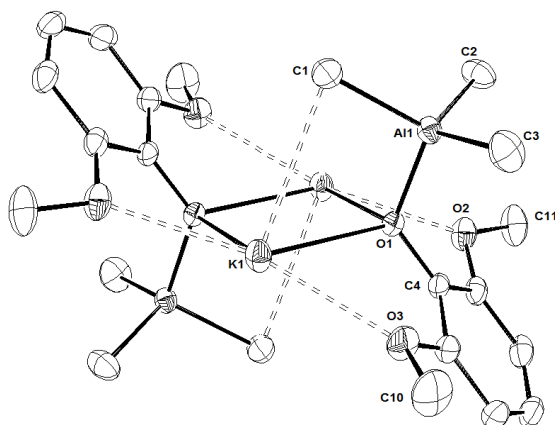


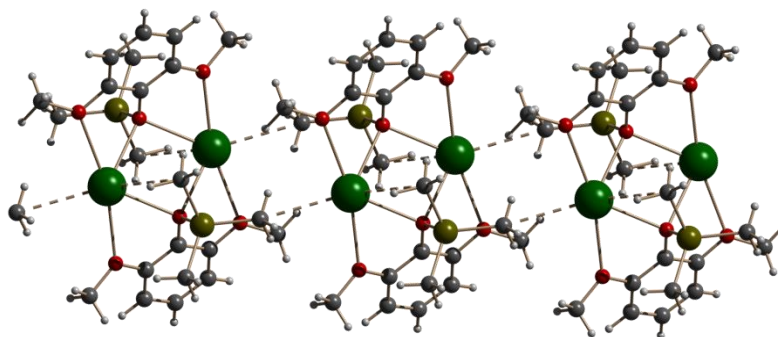
Tabla 2.12. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **18**.

| | | | |
|----------------|------------|------------------|------------|
| K1-O1#1 | 2,7255(15) | K1-O1 | 2,7458(16) |
| K1...O3 | 2,7521(18) | K1...O2#1 | 2,7861(18) |
| Al1-O1 | 1,8347(17) | Al1-C1 | 1,989(3) |
| Al1-C2 | 1,986(3) | Al1-C3 | 1,974(3) |
| O1-C4 | 1,355(3) | K1...K1#1 | 4,1227(13) |
| K1...C1 | 3,209(3) | K1...C2#2 | 3,178(3) |
| K1 C2 | 3,781 | | |

El entorno de coordinación del potasio es similar al observado para el sodio en el compuesto **17**. De nuevo el potasio satura su esfera de

coordinación con interacciones a dos átomos de oxígeno de los grupos metóxido y con interacciones intra e intermoleculares con los átomos de carbono de los grupos metilo unidos a aluminio. Si bien en este caso las interacciones Al-Me...K se disponen de modo diferente. El potasio presenta una interacción intramolecular muy cercana con el C1 (3,209(3) Å) mientras que la distancia con el C2 es mucho más larga (3,781 Å). Sin embargo, la interacción intermolecular que establece con el C2 de una molécula adyacente es muy fuerte (3,178(3) Å) de modo que la estructura se dispone en forma de cadenas (Figura 2.13). El tercer grupo metilo, C3, no parece participar en las interacciones intramoleculares, dado que la distancia C...K es muy superior (4,375 Å). Sin embargo sí establece un contacto débil (4,182 Å) con un potasio perteneciente a una cadena adyacente generando capas en el empaquetamiento cristalino. Cabe señalar que realizando una búsqueda en la CSD⁷⁰ de estructuras cristalinas que contengan el fragmento Al-Me...K sólo han sido descritos dos compuestos.^{99,176} Sin embargo, como se ha dicho en la introducción de esta Memoria, la formación de estructuras poliméricas sí que ha sido observada anteriormente en otros derivados aluminato de potasio.⁹⁷

Figura 2.13. Diagrama de la cadena polimérica del compuesto **18** formada como consecuencia de las interacciones intermoleculares Al-C...K.



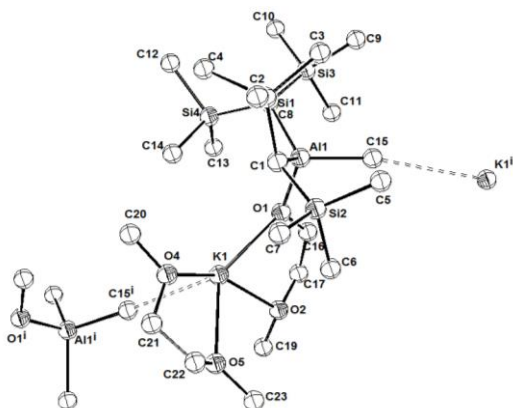
En este compuesto también es llamativo el valor de la distancia $K\cdots K$ dentro del anillo central (4,1227(13) Å), ya que es muy inferior a la observada en el potasio metal (4,54 Å).¹⁷⁷

Asimismo, conviene destacar que este derivado junto con el compuesto **21** que se describe más adelante, son los primeros ejemplos publicados con un puente Al-O-K donde el átomo de oxígeno pertenece a un grupo arilóxido.

Como se ha comentado anteriormente, en la bibliografía hay escasos ejemplos de interacciones $M\cdots C-Al$ (M = metal alcalino), que pueden ser tanto intra como intermoleculares. En una búsqueda en la CSD⁷⁰ de estructuras que contengan el fragmento $1A\cdots CH_3-Al$, ($1A$ = metal alcalino), aparecen sólo 28 resultados, habiendo únicamente dos ejemplos de compuestos de potasio y siete de sodio.

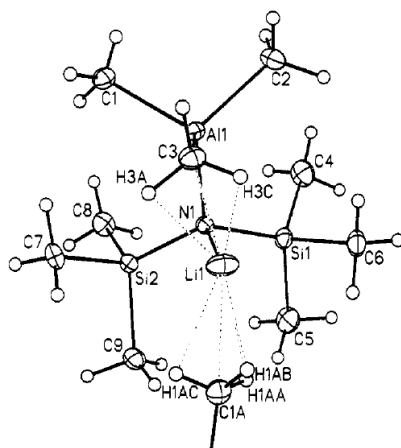
En particular, la primera estructura cristalina descrita que presenta esta interacción es un compuesto heterometálico de aluminio y potasio sintetizado por Werner Uhl de 1994 (Figura 2.14).⁹⁹ La interacción es intermolecular, por lo que este compuesto es polimérico en estado sólido.

Figura 2.14. Estructura de $[Al(CH(SiMe_3)_2)Me(OC_2H_4OMe)][K(DME)]$ ($d_{K1\#2\cdots C15} = 3,269(4)$ Å).



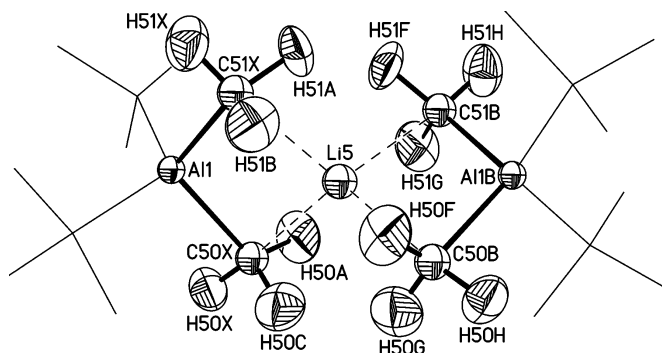
Un año más tarde, Philip P. Power publicaba una estructura heterometálica de litio y aluminio donde el átomo de litio no sólo poseía una interacción intermolecular, sino también una interacción intramolecular (Figura 2.15).¹⁷⁸ Ambas interacciones estabilizan la esfera de coordinación del litio. La distancia $\text{Li}\cdots\text{C}$ intermolecular ($2,252(8)$ Å) es mayor que la intramolecular ($2,157(8)$ Å).

Figura 2.15. Estructura de $[\text{AlLiMe}_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_\infty$.



En el estudio de estas interacciones $\text{M}\cdots\text{Me}-\text{Al}$ (M = metal alcalino) un aspecto de interés es conocer si la interacción se establece entre el metal y el átomo de carbono o con los átomos de hidrógeno. Para intentar aclarar este punto, en el grupo de Andrew E. H. Wheatley realizaron estudios de difracción de neutrones de monocristal ya que esta técnica es la única forma de localizar las posiciones de los átomos de hidrógeno de los grupos metilo.^{173,174,179,180} En primer lugar analizaron la estructura en estado sólido de $[\text{Li}_8\text{H}\{\text{N}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ph}\}_6]^+[\text{AlLi}^t\text{Bu}_2\text{Me}_2]^-$ (Figura 2.16).¹⁷⁹

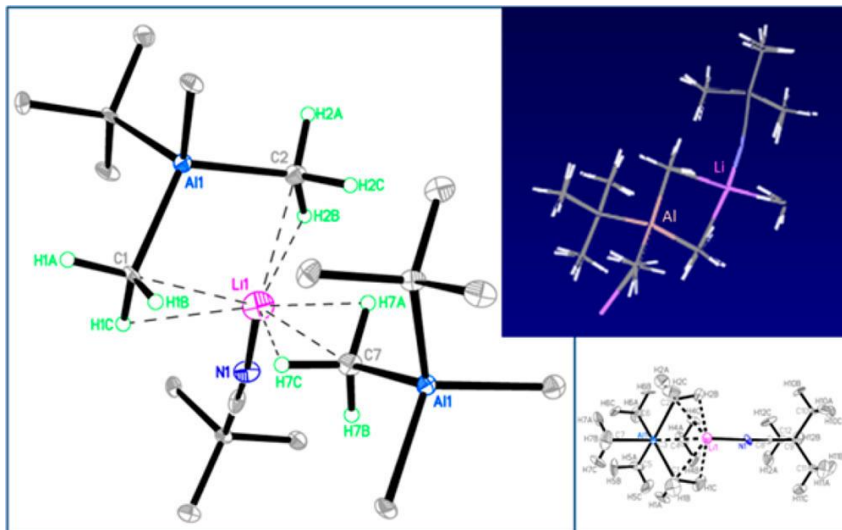
Figura 2.16. Estructura del anión $[\text{AlLi}^t\text{Bu}_2\text{Me}_2]^-$.



Con este estudio observaron que no existía una activación de enlace C-H en los grupos metilo unidos a aluminio, lo que les condujo a proponer que no existía interacción $\text{H}\cdots\text{Li}$, sino que el contacto se establecía ente los átomos de carbono y de litio.

Sin embargo, en 2014 estudiaron el compuesto $[\{\text{AlLi}^t\text{BuMe}_3\}\cdot(\text{NC}^t\text{Bu})]_\infty$ (Figura 2.17),¹⁸⁰ donde el papel de los átomos de hidrógeno en la interacción era evidente. En este derivado, los átomos de carbono C1 y C2 forman una pinza sobre el átomo de litio Li1 con un ángulo de mordida $\text{C1-Al1-C2} = 113,6(3)^\circ$, que permite la aproximación de los dos átomos de hidrógeno (H1C y H2B) al átomo de litio. Además existe una interacción bifurcada entre Li1 y dos átomos de hidrógeno (H7A y H7C) de la unidad monomérica adyacente, formando una cadena polimérica gracias a estas interacciones. El ángulo $\text{Al1-C7}\cdots\text{Li1}$ es de $161,7(2)^\circ$, lo que permite que sean dos las interacciones $\text{H}\cdots\text{Li}$.

Figura 2.17. Estructura de $[\{AlLi^tBuMe_3\} \cdot (NC^tBu)]_\infty$.



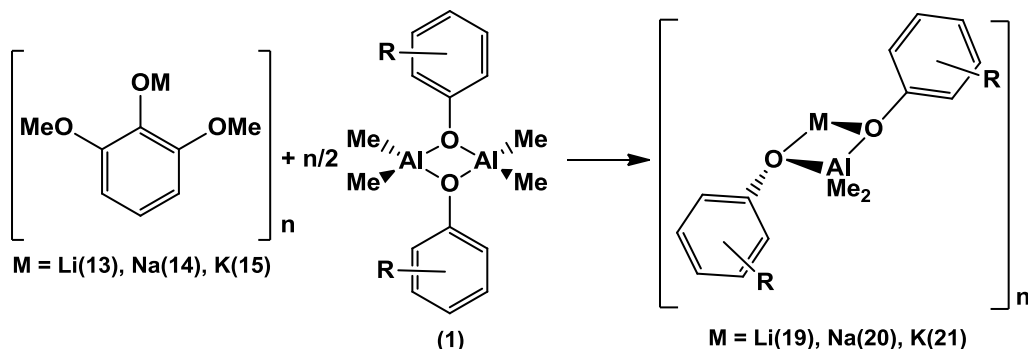
Este estudio muestra que los átomos de hidrógeno juegan un papel importante en los contactos Al-Me...M. Sin embargo, más estudios por difracción de neutrones de monocristal son necesarios para poder avanzar en la descripción de este tipo de interacciones.

2.4. Síntesis de $[AlMMe_2\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}_2]_n$ (M = Li(**19**), Na(**20**), K(**21**)).

Continuando la utilización de la estrategia A de síntesis, recogida en el esquema 2.2, se ha estudiado la formación de derivados aluminato de metales alcalinos, pero empleando como precursor de aluminio el compuesto $[AlMe_2\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}_2]_2$ (**1**).

Para ello, se hace reaccionar $[M\{2,6-(MeO)_2C_6H_3O\}]_n$ (M = Li(**13**), Na(**14**), K(**15**)) con el compuesto dinuclear de aluminio **1** en proporción M:Al 1:1 en tolueno a $-78^\circ C$ (Esquema 2.6).

Esquema 2.6. Obtención de los compuestos $[\text{AlMMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Li}(\mathbf{19}), \text{Na}(\mathbf{20}), \text{K}(\mathbf{21})$).



A partir de esta reacción se aíslan como sólidos cristalinos los compuestos $[\text{AlLiMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (**19**), $[\text{AlNaMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (**20**) y $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_n$ (**21**) con un rendimiento del 98 %, 60 % y 52 % respectivamente. Estos compuestos se han caracterizado por análisis elemental, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y DOSY-2D. En el caso del compuesto **19**, también ha sido caracterizado por ^7Li -RMN. Las estructuras en estado sólido de los tres compuestos se han establecido mediante el estudio de difracción de Rayos X.

En la tabla 2.13 se muestran los datos espectroscópicos de ^1H -RMN en C_6D_6 . Los compuestos **19**, **20** y **21**, muestran valores de resonancia similares para los grupos metilo unidos a aluminio ($\delta \approx -0,50$ ppm), indicando que en estos tres compuestos los grupos metilo presentan un entorno electrónico análogo. El resto de protones en la estructura aparecen también a valores parecidos (δ_{MeO} en el intervalo 3,35-3,40 ppm; $\delta_{m\text{-OAr-H}}$ en el intervalo 6,29-6,31 ppm; $\delta_{p\text{-OAr-H}}$ en el intervalo 6,48-6,64 ppm). Estos datos sugieren que los grupos metilo tienen el mismo carácter ácido, por lo que los diferentes metales alcalinos tienen un efecto pequeño en el apantallamiento de estos

protones. Sin embargo, hay un importante cambio con respecto al precursor **1**, donde la señal para los grupos metilo unidos a aluminio aparece a valores de campo más bajo ($\delta = -0,27$ ppm), lo cual significa un entorno más apantallado para los grupos metilo en los derivados aluminato **19-21**.

Por su parte, el espectro de ^7Li -RMN en C_6D_6 para el compuesto **19** muestra un singlete a 1,32 ppm.

Tabla 2.13. Datos de ^1H RMN en C_6D_6 de los compuestos $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_n$ ($M = \text{Li}(\mathbf{19}), \text{Na}(\mathbf{20}), \text{K}(\mathbf{21})$).

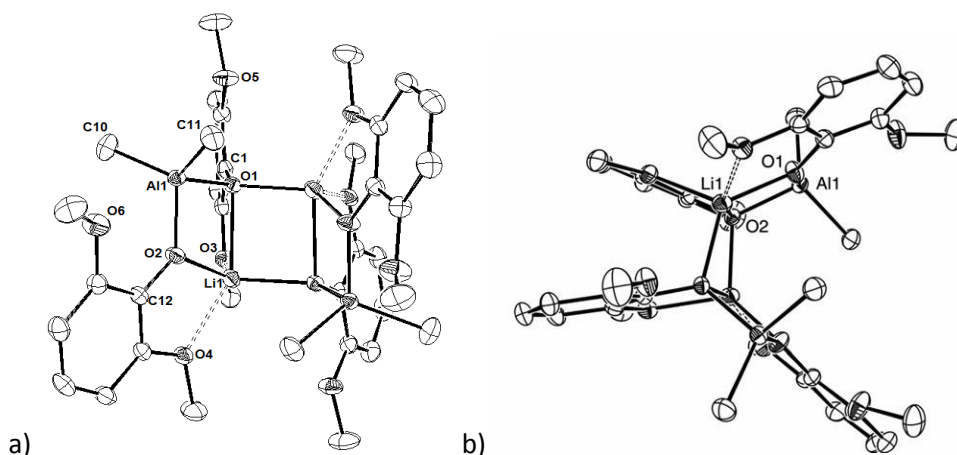
| | 19 (δ (ppm), J (Hz)) | 20 (δ (ppm), J (Hz)) | 21 (δ (ppm)) |
|--------------------------|---|---|---------------------------------------|
| Al-CH₃ | -0,50 (s, 3H, AlCH ₃) | -0,49 (s, 3H, AlCH ₃) | -0,50 (s, 3H, AlCH ₃) |
| O-CH₃ | 3,36 (s, 6H, OCH ₃) | 3,40 (s, 6H, OCH ₃) | 3,35 (s, 6H, OCH ₃) |
| <i>m</i>-Ph | 6,31 (d, 2H, <i>m</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) | 6,29 (d, 2H, <i>m</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) | 6,30 (m, 2H, <i>m</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | 6,64 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) | 6,56 (t, 1H, <i>p</i> -Ph, $^3J_{\text{HH}} = 8$) | 6,48 (m, 1H, <i>p</i> -Ph) |

Los compuestos **19-21** que contienen la unidad “AlMe₂” parecen ser termodinámicamente más estables que los derivados **16-18**. Así pues, al llevar a cabo la reacción de **16-18** con especies dadoras como 2,6-dimetoxifenol, THF ó N,N-diisopropilbenzamida, se obtienen mezclas de productos entre los cuales siempre se encuentran como uno de los productos de la reacción los compuestos **19-21** correspondientes. Asimismo es importante mencionar que los derivados **19-21** también pueden ser sintetizados utilizando la estrategia B del esquema 2.2. Sin embargo no se ha logrado la formación de **16-18** empleando dicha metodología.

Las estructuras de los compuestos **19-21** aparecen en las figuras 2.18, 2.19 y 2.21 y las distancias de enlace seleccionadas se recogen en las tablas 2.14, 2.15 y 2.16.

Para el compuesto **19**, podemos observar en la figura 2.18.a que existe un núcleo central rectangular Li_2O_2 formado por enlaces Li-O, como si la caja de la estructura del derivado **13** se hubiera fragmentado por el lateral del prisma central en tres trozos, conservando el fragmento Li_2O_2 la disposición rectangular originalmente observada en el compuesto **13**.

Figura 2.18. Diagrama ORTEP del compuesto **19**. a) Vista frontal. b) Vista lateral.



En esta estructura centrosimétrica los átomos de aluminio están unidos a dos grupos metilo y a dos grupos arilóxido. Las distancias de enlace entre el átomo de aluminio y los átomos de oxígeno de los grupos metóxido cercanos, indican la presencia de interacciones débiles $\text{Al1}\cdots\text{O3}$ y $\text{Al1}\cdots\text{O4}$. De este modo, el átomo de aluminio resulta tener una coordinación pseudooctaédrica. Los átomos de oxígeno de dos grupos arilóxido, O1 y O2, actúan de puente entre los átomos de litio y de aluminio generando un anillo de cuatro miembros Li1O1Al1O2 , que comparte el enlace Li1-O2 con el núcleo central Li_2O_2 . La disposición de los grupos arilóxido proyectada por encima y por debajo del plano Li_2O_2 impide el apilamiento, y como se muestra en la figura 2.18.b los

tres ciclos de cuatro miembros presentes en la molécula se disponen en forma de cuna.

Tabla 2.14. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **19**.

| | | | |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| Li1-O1#1 | 1,999(4) | Li1-O1 | 2,238(4) |
| Li1-O2 | 1,917(4) | Li1...O3 | 2,032(4) |
| Li1...O4 | 2,177(4) | Al1-O2 | 1,7987(16) |
| Al1-O1 | 1,8519(15) | Al1-C11 | 1,950(2) |
| Al1-C10 | 1,960(3) | O1-C1 | 1,365(3) |
| O2-C12 | 1,346(2) | | |

Los datos recogidos en la tabla 2.14 indican que en el núcleo Li_2O_2 las distancias Li-O son ligeramente más largas que las observadas en el compuesto **13**. Los átomos de litio consiguen un entorno tetracoordinado por el enlace a dos átomos de oxígeno de los grupos arilóxido y por interacción con dos átomos de oxígeno de los grupos metóxido. De nuevo, los grupos metóxido en posiciones *orto*- estabilizan la esfera de coordinación del metal. En este compuesto no se observa la existencia de interacciones Al-Me...Li.

La figura 2.19 muestra que el compuesto **20** posee una estructura análoga al compuesto **19**. De nuevo existe un núcleo central rectangular Na_2O_2 formado por enlaces Na-O, como si la estructura del derivado **14** se hubiera fragmentado por el lateral del prisma central en tres trozos, conservando el fragmento Na_2O_2 la disposición rectangular originalmente observada en el compuesto **14**. Este núcleo central está fusionado a otros dos ciclos AlONaO , y de igual modo que en el compuesto **19**, los tres ciclos de cuatro miembros presentes en la molécula presentan una disposición de cuna (Figura 2.19.b).

Figura 2.19. Diagrama ORTEP del compuesto **20**. a) Vista frontal. b) Vista lateral.

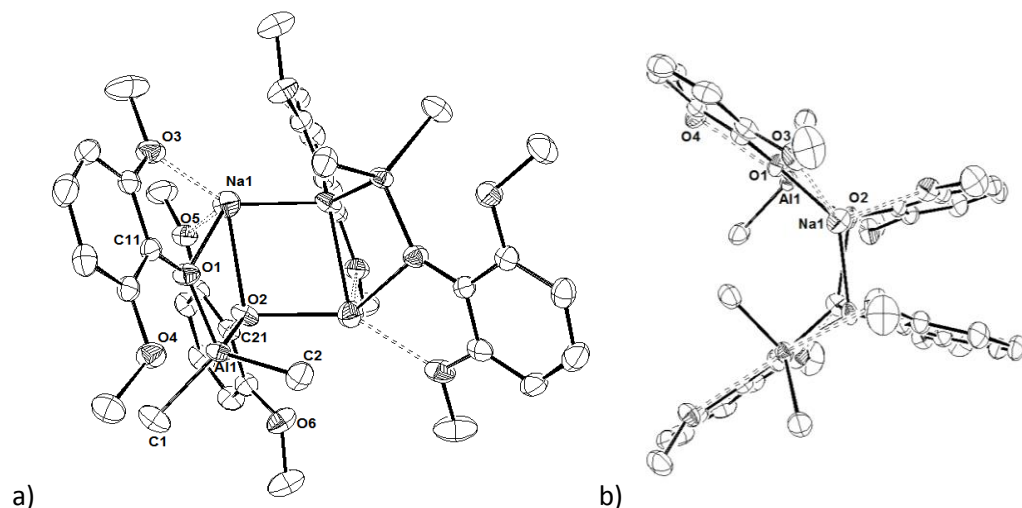


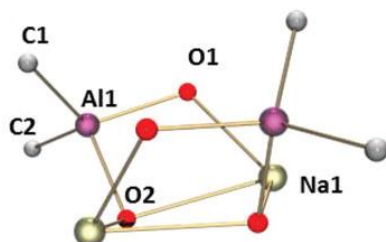
Tabla 2.15. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **20**.

| | | | |
|-----------------|----------|---------------|----------|
| Na1-O2#2 | 2,272(3) | Na1-O2 | 2,466(3) |
| Na1-O1 | 2,275(2) | Na1-O3 | 2,310(3) |
| Na1-O5 | 2,357(3) | Al1-O1 | 1,798(2) |
| Al1-O2 | 1,833(2) | Al1-C2 | 1,963(4) |
| Al1-C1 | 1,970(3) | O1-C11 | 1,314(4) |
| O2-C21 | 1,351(3) | | |

Si bien los derivados **19** y **20** poseen estructuras muy similares, en el caso del compuesto **20** los anillos centrales son más grandes, como cabría esperar por el mayor radio iónico de los átomos de sodio en comparación con los de litio.¹⁸¹ Otra diferencia importante con el compuesto **19** es que **20** cristaliza en un grupo espacial quiral y es enantioméricamente puro. Considerando que ninguno de los reactivos de partida era quiral proponemos que la quiralidad debe provenir de la conformación del anillo central. Como se observa en la figura 2.20, los tres anillos que componen el núcleo central están

ordenados helicoidalmente como una hélice dextrorrotatoria. Se realizó un estudio de dicroísmo circular en disolución, pero no presentó quiralidad alguna, indicando que en disolución no se mantiene la conformación observada en estado sólido.

Figura 2.20. Anillo central del compuesto **20**.



Finalmente, la estructura del compuesto **21** se muestra en la figura 2.21. En la estructura de este compuesto no se observa la presencia de la unidad central M_2O_2 encontrada en los compuestos **19** y **20**. La estructura del compuesto **21** está basada en unidades heterobimetálicas AlK, de modo que ambos átomos metálicos están unidos a través de átomos de oxígeno de grupos arilóxido que actúan de puente. Con esta disposición aparece un anillo central AlOKO. En este caso los anillos arilóxido se sitúan casi coplanares al anillo central, permitiendo el apilamiento de varias unidades y, en lugar de formarse un núcleo tipo cuna como en **19** o **20**, se genera una estructura polimérica debido a la interacción entre los átomos de potasio. La distancia $K \cdots K$ (3,6673 Å) es más corta que en potasio metal (4,54 Å) y mucho más corta aún que la suma de radios de van der Waals de dos átomos de potasio ($r_{vdW} = 2,75$ Å).^{177,182} De hecho, ese valor es menor que el observado en estructuras poliméricas de potasio, siendo más frecuente en compuestos dinucleares (Búsqueda en CSD⁷⁰).

Figura 2.21. Diagrama ORTEP del compuesto **21**. a) Unidad asimétrica. b) Vista a lo largo del eje b. c) Vista a lo largo del eje c.

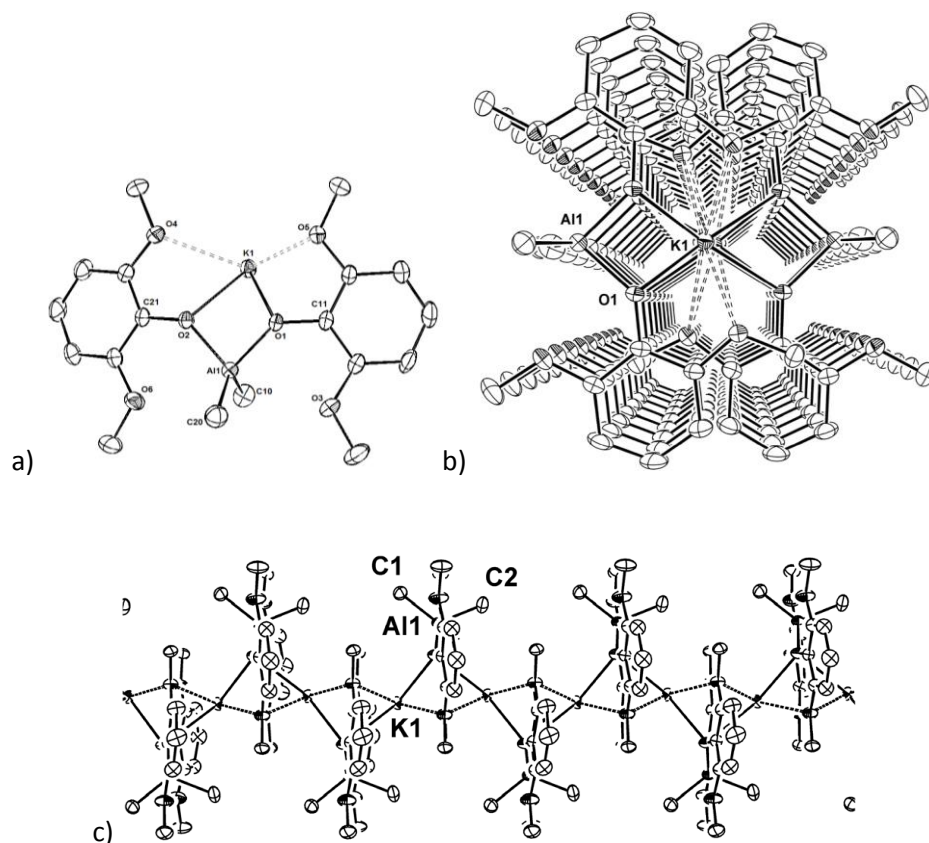
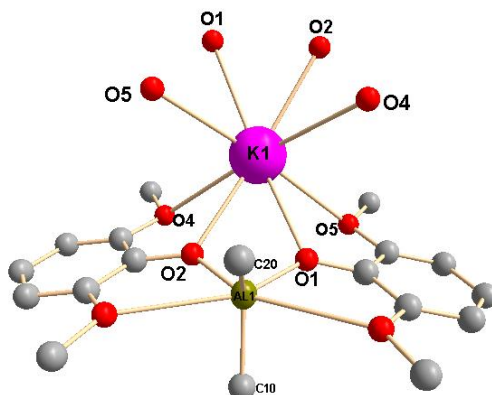


Tabla 2.16. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_n$ (**21**).

| | | | |
|----------------|----------|----------------|----------|
| K1-O1#1 | 2,755(3) | K1-O2#2 | 2,778(3) |
| K1-O2 | 2,922(3) | K1-O1 | 2,935(3) |
| K1...O4 | 2,914(3) | K1...O5 | 2,971(3) |
| Al1-O1 | 1,810(3) | Al1-O2 | 1,819(3) |
| Al1-C10 | 1,945(5) | Al1-C20 | 1,945(5) |
| O1-C11 | 1,335(4) | O2-C21 | 1,341(4) |

Los datos recogidos en la tabla 2.16 indican la existencia de interacciones entre los átomos de oxígeno de los grupos metóxido y el átomo de potasio, observando así de nuevo que la presencia de este grupo tiene un efecto muy importante en la estabilización de la esfera de coordinación de los metales alcalinos. El átomo de potasio resulta octacoordinado, pues presenta la interacción con cuatro oxígenos de los grupos metóxido y cuatro oxígenos de los grupos arilóxido (Figura 2.22). Este comportamiento es diferente al encontrado en los compuestos **19** y **20**, donde los átomos de litio y sodio, respectivamente, estaban pentacoordinados, y se puede atribuir al mayor tamaño de los átomos de potasio. En este entorno octacoordinado, las distancias K-OAr y K \cdots OMe son similares. De modo análogo a lo observado para los compuestos **19** y **20**, en ninguno de los compuestos se observa la presencia de interacciones M \cdots Me-Al (M = metal alcalino).

Figura 2.22. Octacoordinación del átomo de potasio del compuesto **21**.



Todas estas interacciones saturan la esfera de coordinación del átomo de potasio y, aunque en el proceso de cristalización está presente un disolvente dador como es el THF, no hay moléculas de disolvente coordinadas al metal en la estructura.

Para conocer el comportamiento de los derivados **19-21** en disolución, se ha realizado el estudio DOSY-2D, llevándose a cabo todos los experimentos en C₆D₆ excepto para el compuesto **21** que se realizó en THF-d₈. En el anexo II se recogen los espectros DOSY-2D y las rectas de correlación log D vs log PM.

Tabla 2.17. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental. Ar = {2,6-(MeO)₂C₆H₃}.

| Compuesto | PM _{exp} (g mol ⁻¹) | log D | PM _t (g mol ⁻¹) | % error |
|---|---|---------|---|---------|
| [AlLiMe ₂ (OAr) ₂] ₂ (19) | 705 | - 9,279 | 704,40 | - 0,1 % |
| [AlNaMe ₂ (OAr) ₂](C ₇ H ₈) (20) | 470 | - 9,103 | 478,29 | 1,7 % |
| [AlKMe ₂ (OAr) ₂] (21) | 400 | - 9,143 | 402,40 | 0,6 % |

Como se puede observar en la tabla 2.17, los valores obtenidos indican que el compuesto **19** es tetrametálico en disolución, manteniendo la estructura que se ha encontrado en estado sólido. El compuesto **20** si fuese tetrametálico tendría un peso molecular de 772,58 g/mol y si fuera heterobimetálico 386,29 g/mol. El resultado del experimento DOSY-2D indica que en disolución tiene un peso molecular de 470 g/mol, por lo que para el caso tetrametálico el error sería de 39,2 % y en el caso heterobimetálico de -21,7 %. Dado que **20** se sintetiza en tolueno se propone que este compuesto en disolución está interaccionando con una molécula de tolueno, de este modo el peso molecular sería 478,28 g/mol y el error de tan sólo 1,7 %. Por ello, proponemos que la estructura observada en estado sólido se rompe generando una disposición heterobimetálica en disolución. Para el compuesto **21** también se encuentra una disposición heterobimetálica en disolución, esto es, en forma de las unidades ALK simples que se empaquetan en el cristal para formar la estructura polimérica en estado sólido.

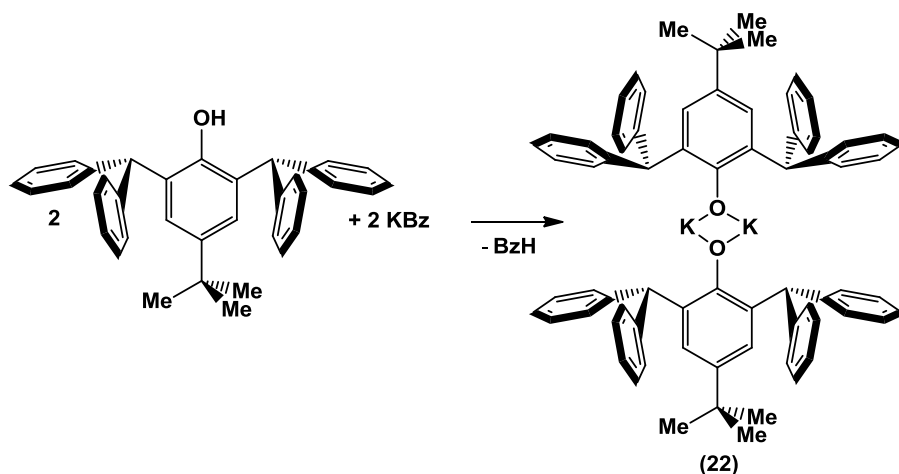
3. Reacciones con el precursor de ligando 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol.

3.1. Síntesis de $[K\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]_2$ (**22**).

Los derivados de litio y sodio con el grupo arilóxido que se genera a partir de este fenol habían sido previamente descritos por el grupo de Daniel J. Mindiola,¹²⁸ por lo que nuestro trabajo se ha centrado en el intento de síntesis del compuesto de potasio $[K\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]_2$.

Dicha preparación (Esquema 2.7) se lleva a cabo mediante la reacción del fenol con KBz en proporción 1:1,1 en tolueno a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Como resultado de esta reacción se aísla un sólido blanco correspondiente al compuesto $[K\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]_2$ (**22**) con un rendimiento del 77,1 %. Este derivado ha sido caracterizado por análisis elemental, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y DOSY-2D pero no ha sido posible obtener monocristales de una calidad adecuada para su estudio por difracción de Rayos X.

Esquema 2.7. Obtención de $[K\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]_2$ (**22**).



En la tabla 2.18 se muestran los datos espectroscópicos de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN, en C_6D_6 , más significativos del complejo **22**. Se observan las señales de ^1H -RMN correspondientes a los protones del CH del grupo bis(difenil)metilo a 5,58 ppm como un singlete y los protones del grupo *terc*-butilo aparecen como un singlete a 1,23 ppm.

Tabla 2.18. Datos de ^1H RMN en C_6D_6 del compuesto **22**.

| | $^1\text{H} - \delta$ (ppm) | $^{13}\text{C} - \delta$ (ppm) |
|-------------------------|--|--|
| C-CH₃ | 1,23 | 32,19 (s, C(CH ₃) ₃) |
| | (s, 9H, C(CH ₃) ₃) | 34,18 (s, C(CH ₃) ₃) |
| Ar-CH | 5,58 (s, 2H, CH) | 53,26 (s, CH) |

Para conocer la nuclearidad del compuesto **22** en disolución, se ha realizado el estudio DOSY-2D. Los correspondientes espectros y las tablas de correlación se recogen en el anexo II.

Tabla 2.19. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental.

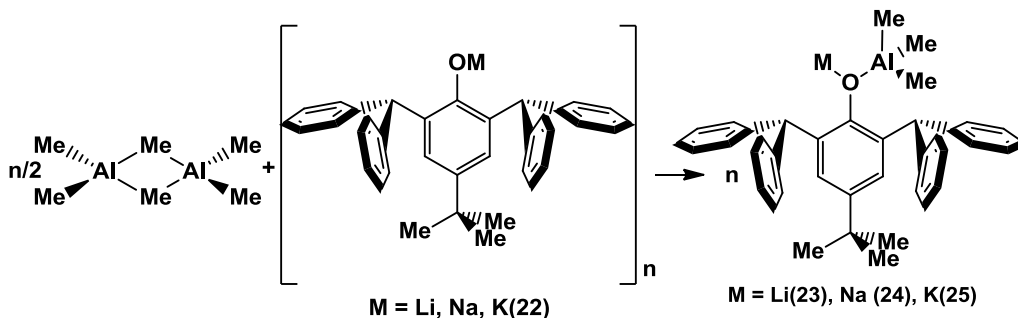
| Compuesto | PM_{exp} (g mol ⁻¹) | log D | PM_{t} (g mol ⁻¹) | % error |
|---|--|---------|--|------------|
| [K{2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- ^t Bu-C ₆ H ₂ O}] ₂ (22) | 1063 | - 9,388 | 1040,20 | -2 % |

Como se muestra en los resultados obtenidos en la tabla 2.19, el derivado **22** es dinuclear en disolución.

3.2. Síntesis de $[\text{AlMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ ($\text{M} = \text{Li}(\mathbf{23})$, $\text{Na}(\mathbf{24})$, $\text{K}(\mathbf{25})$).

Siguiendo la estrategia A descrita en el esquema 2.2 y empleada anteriormente, se hace reaccionar el compuesto $[\text{M}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_n$ ($\text{M} = \text{Li}$, Na o $\text{K}(\mathbf{22})$) con $[\text{AlMe}_3]_2$ en proporción $\text{M}:\text{Al} = 1:1$ en tolueno a -78°C (Esquema 2.8).

Esquema 2.8. Obtención de $[\text{AlMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ ($\text{M} = \text{Li}(\mathbf{23})$, $\text{Na}(\mathbf{24})$, $\text{K}(\mathbf{25})$).



De este modo se han aislado como sólidos cristalinos los derivados $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ ($\mathbf{23}$) y $[\text{AlNaMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ ($\mathbf{24}$), con rendimientos del 80 % y 56 %, y como un sólido blanco el compuesto $[\text{AlKMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ ($\mathbf{25}$), con un rendimiento del 65,8 %. Estos complejos se han caracterizado por análisis elemental, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y DOSY-2D. Asimismo, el estudio por difracción de Rayos X ha determinado con claridad las nuclearidades de $\mathbf{24}$ y $\mathbf{25}$ en estado sólido.

En la tabla 2.20 se recogen los datos más significativos de los espectros en C_6D_6 de ^1H -RMN. Se observa que los protones correspondientes a los grupos metilo unidos a aluminio son más ácidos en el compuesto $\mathbf{25}$,

disminuyendo su acidez según subimos en el grupo 1. Además el compuesto **23** se caracterizó por ^7Li -RMN, observándose en el espectro en C_6D_6 un singlete a $-4,47$ ppm.

Tabla 2.20. Datos de ^1H RMN en C_6D_6 de los compuestos $[\text{AlMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ ($\text{M} = \text{Li}(\mathbf{23})$, $\text{Na}(\mathbf{24})$, $\text{K}(\mathbf{25})$).

| | 23 (δ (ppm)) | 24 (δ (ppm)) | 25 (δ (ppm)) |
|--------------------------|--|--|--|
| Al-CH₃ | -0,51 (s, 9H, AlCH ₃) | -0,39 (s, 9H, AlCH ₃) | -0,32 (s, 9H, AlCH ₃) |
| C-CH₃ | 1,09 (s, 9H, C(CH ₃) ₃) | 1,05 (s, 3H, C(CH ₃) ₃) 1,11 (s, 6H, C(CH ₃) ₃) | 1,12 (s, 9H, C(CH ₃) ₃) |
| Ar-CH | 6,35 (s, 2H, CH) | 6,48 (s, 2H, CH) | 6,53 (s, 2H, CH) |

Las figuras 2.23 y 2.24 muestran las estructuras determinadas por difracción de Rayos X para **24** y **25**, respectivamente, y las tablas 2.21 y 2.22 recogen los valores de las distancias de enlace seleccionadas.

Podemos observar en la figura 2.23.a que el derivado **24** es heterobimetálico con el grupo arilóxido actuando como un ligando puente entre los átomos de aluminio y de litio a través de su átomo de oxígeno. Las moléculas heterobimetálicas se empaquetan como unidades tetrametálicas a través de interacciones $\text{Al-Me}\cdots\text{Li}$ intermoleculares, formando un anillo de ocho núcleos (Figura 2.23.b). Las distancias involucradas en la interacción $\text{Al}\cdots\text{C}\cdots\text{Li}$ están dentro del intervalo encontrado en la bibliografía. Cabe señalar que la distancia Al1-C38 del grupo metilo implicado en la interacción es más larga que las distancias de los otros grupos metilo del compuesto, si bien es la distancia con menor valor dentro del intervalo recogido en la bibliografía (1,999 y 2,016 Å),^{77,170,173-184} lo que indica que la interacción es menos fuerte que las descritas.

Figura 2.23. Diagrama ORTEP del compuesto **24**. a) Vista frontal. b) Empaquetamiento.

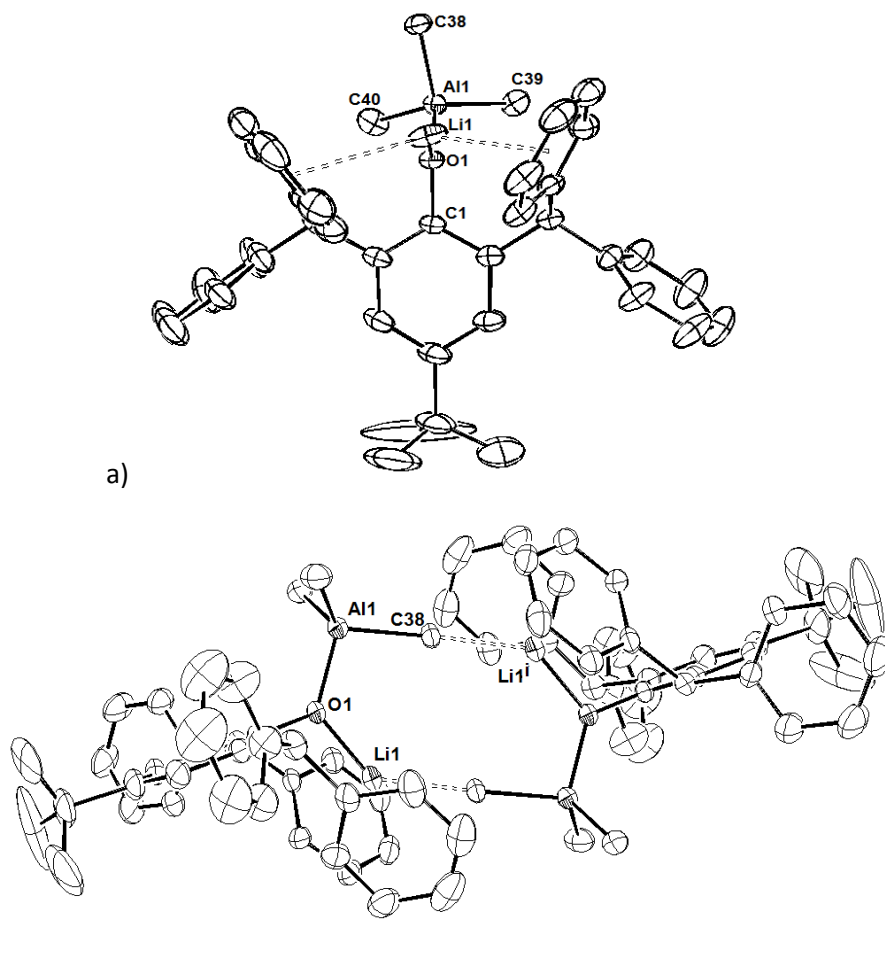


Tabla 2.21. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de $[\text{AlLiMe}_3\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**24**).

| | | | |
|-------------------|----------|--------------------|------------|
| Li1-O1 | 1,865(6) | Al1-O1 | 1,8451(19) |
| Al1-C40 | 1,970(3) | Al1-C39 | 1,978(3) |
| Al1-C38 | 1,995(3) | Li1...C38#1 | 2,257(6) |
| O1-C1 | 1,383(3) | Li...cent1 | 2,746(7) |
| Li...cent2 | 3,058(7) | | |

Se observa que uno de los dos anillos fenilo del grupo difenilmetilo se dispone de forma que puede interaccionar vía π con el átomo de litio, de modo que dicho átomo de litio resulta tetracoordinado, pues se une al átomo de oxígeno del arilóxido, interacciona vía π con dos anillos fenilo y presenta interacción intermolecular con un grupo metilo unido a un átomo de aluminio de una molécula adyacente. Se conocen numerosos compuestos donde los metales alcalinos pueden interaccionar con sistemas π .¹⁸³ Cabe destacar que haciendo una búsqueda en la CSD⁷⁰ de interacciones del tipo $\text{Ph}\cdots\text{Li}-\text{O}-\text{Ph}$ no aparece ningún compuesto, y si la búsqueda es $\text{Ph}\cdots\text{Li}-\text{O}$ sólo aparecen 12 resultados. Por tanto, el derivado **24** es el primer ejemplo donde la interacción se establece entre un anillo fenilo y un átomo de litio unido a un grupo arilóxido. En los compuestos descritos, las distancias $\text{Li}\cdots\text{Ph}$ están comprendidas en el intervalo 1,78-2,84 Å.^{184,185} Curiosamente, en **24** las distancias $\text{Ph}\cdots\text{Li}$ son asimétricas, una de las distancias está dentro del intervalo descrito y la otra es mucho más larga.

Extendiendo la búsqueda a los átomos de sodio y potasio ($\text{Ph}\cdots\text{QB}-\text{O}-\text{Ph}$ donde $\text{QB} = \text{Na}$ o K), aparecen 42 resultados, de los cuales la mayoría (36 resultados) implican al potasio, lo cual puede ser atribuido a su mayor tamaño y que por tanto requiere un mayor número de interacciones para estabilizar su esfera de coordinación.

En la figura 2.24 se observa que el derivado **25** al igual que el compuesto **24** es un compuesto heterobimetálico que se empaqueta como unidades tetrametálicas a través de una interacción $\text{Al}-\text{Me}\cdots\text{Na}$ intermolecular. En este caso es llamativo el hecho de que la distancia $\text{Al1}-\text{C43}$ del grupo metilo involucrado en la interacción es la más corta de los grupos metilo, 1,961(12) Å, siendo mucho menor que las encontradas en bibliografía para interacciones

intermoleculares Al-C \cdots Na (1,979-2,000 Å).^{185,186} Sin embargo, la distancia C \cdots Na, 2,742(12) Å, está dentro del intervalo de valores descritos para interacciones intermoleculares de este tipo (2,591-2,873 Å).

Figura 2.24. Diagrama ORTEP del compuesto **25**. a) Vista frontal. b) Empaquetamiento.

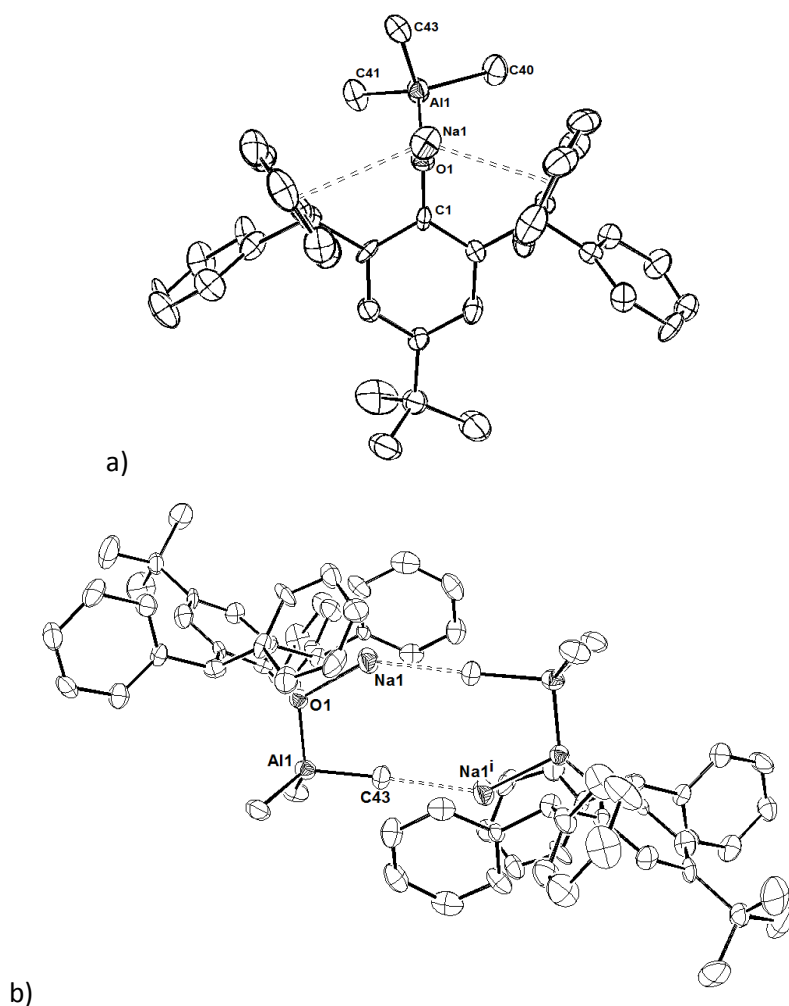


Tabla 2.22. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de [AlNaMe₃{2,6-ⁱPh₂C₆H₂O-4-^tBu}] (25).

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Na1-O1 | 2,252(7) | Al1-O1 | 1,822(7) |
| Al1-C40 | 1,989(10) | Al1-C41 | 1,977(10) |
| Al1-C43 | 1,961(12) | Na1-C43#1 | 2,742(12) |
| O1-C1 | 1,321(10) | Na...cent1 | 2,7260(8) |
| Na...cent2 | 3,0013(8) | | |

De modo análogo al compuesto **24**, dos grupos fenilo del grupo difenilmetilo se disponen formando un bolsillo donde se sitúa el átomo de sodio que interacciona vía π con los anillos aromáticos, resultando tetracoordinado. Las distancias Na...Ph están dentro del intervalo observado en la bibliografía (Ph...Na-O = 2,412 - 3,086 Å).^{186,187}

Para conocer mejor el comportamiento de estos compuestos en disolución, se ha realizado el estudio DOSY-2D, llevándose a cabo todos los experimentos en C₆D₆ excepto para **25** que se ha realizado en tolueno-d₈. Los espectros DOSY-2D obtenidos para los compuestos **23-25** y las curvas de calibrado se recogen en el anexo II.

Tabla 2.23. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental. Ar = 2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBu-C₆H₂.

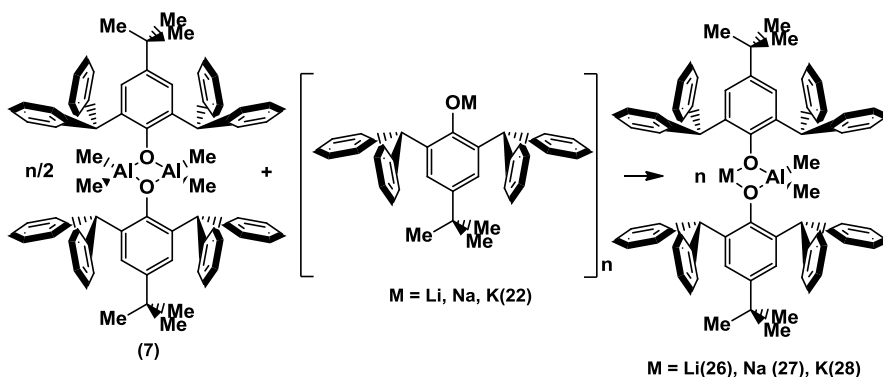
| Compuesto | PM_{exp} (g mol⁻¹) | log D | PM_t (g mol⁻¹) | % error |
|---|--|--------------|--|----------------|
| [AlLiMe ₃ (OAr)] (23) | 587 | - 9,297 | 560,31 | - 4,7 % |
| [AlNaMe ₃ (OAr)] (24) | 552 | - 9,256 | 575,97 | 4,2 % |
| [AlKMe ₃ (OAr)] (25) | 534 | - 9,306 | 592,08 | 9 % |

Como se puede observar en la tabla 2.23, los compuestos **23-25** son heterobimetálicos en disolución de fórmula general $[\text{AlMMe}_3\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$. Este comportamiento estaría de acuerdo con el gran impedimento estérico de los ligandos arilóxido y a que los metales alcalinos pueden completar su esfera de coordinación por interacciones π con los anillos fenilo y con grupos metilo unidos a aluminio.

3.3. Síntesis de $[\text{AlMMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (M = Li(**26**), Na(**27**), K(**28**)).

Cuando se hace reaccionar el compuesto $[\text{M}\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_n$ (M = Li, Na o K(**22**)) con $[\text{AlMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (**7**) en proporción M:Al = 1:1 en tolueno a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Esquema 2.9) se aísla como un sólido amarillo el derivado $[\text{AlLiMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**26**) y como sólidos cristalinos los complejos $[\text{AlNaMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**27**) y $[\text{AlKMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**28**), con rendimientos por encima del 75%. Estos compuestos se han caracterizado por análisis elemental, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y DOSY-2D. Además los compuestos **27** y **28** han sido caracterizados en estado sólido por difracción de Rayos X de monocristal.

Esquema 2.9. Obtención de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ ($\text{M} = \text{Li}$ (**26**), Na (**27**), K (**28**)).



En la tabla 2.24 se muestran los datos más significativos de los espectros en C_6D_6 de ^1H -RMN. Se observa que los protones correspondientes a los grupos metilo unidos a aluminio aparecen en todos los casos a un δ positivo, aumentando su acidez según subimos en el grupo 1. Sin embargo, en los protones de los grupos *terc*-butilo no se observan diferencias. Asimismo, el compuesto **26** se caracterizó por ^7Li -RMN en C_6D_6 , mostrando un singlete a $-2,86$ ppm.

Tabla 2.24. Datos de ^1H RMN en C_6D_6 de los compuestos $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4-\text{tBu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ ($\text{M} = \text{Li}$ (**26**), Na (**27**), K (**28**)).

| | 26 (δ (ppm)) | 27 (δ (ppm)) | 28 (δ (ppm)) |
|--------------------------|---|---|---|
| Al-CH₃ | 0,23 (s, 6H, AlCH_3) | 0,20 (s, 6H, AlCH_3) | 0,18 (s, 6H, AlCH_3) |
| C-CH₃ | 1,06 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) | 1,04 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) | 1,06 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) |
| Ar-CH | 6,46 (s, 4H, CH) | 6,53 (s, 4H, CH) | 6,54 (s, 4H, CH) |

Los protones de los grupos metilo unidos a aluminio en los compuestos **26-28** son mucho más ácidos que en el caso de los compuestos **23-25**. Este efecto puede atribuirse al menor carácter dador del ligando arilóxido en comparación con un grupo metilo ya que en **26-28** el aluminio está unido a dos

grupos metilo y dos ligandos arilóxido [$\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2$] mientras que en **23-25** está enlazado a tres grupos metilo y un ligando arilóxido [$\text{AlMe}_3(\text{OAr})$]. Este comportamiento también se observa entre los derivados **19-21** y **16-18** donde el ligando es el 2,6-dimetoxifenóxido.

Las estructuras cristalinas de **27** y **28** determinadas por difracción de Rayos X se muestran en las figuras 2.25 y 2.26.

Podemos observar en la figura 2.25 que el compuesto **27** es heterobimetálico. Los átomos de aluminio y de sodio están enlazados a través de dos grupos arilóxido puente. El átomo de aluminio se encuentra tetracoordinado, puesto que está enlazado a dos átomos de oxígeno de los grupos arilóxido puente y a dos grupos metilo.

Figura 2.25. Diagrama ORTEP del compuesto **27**.

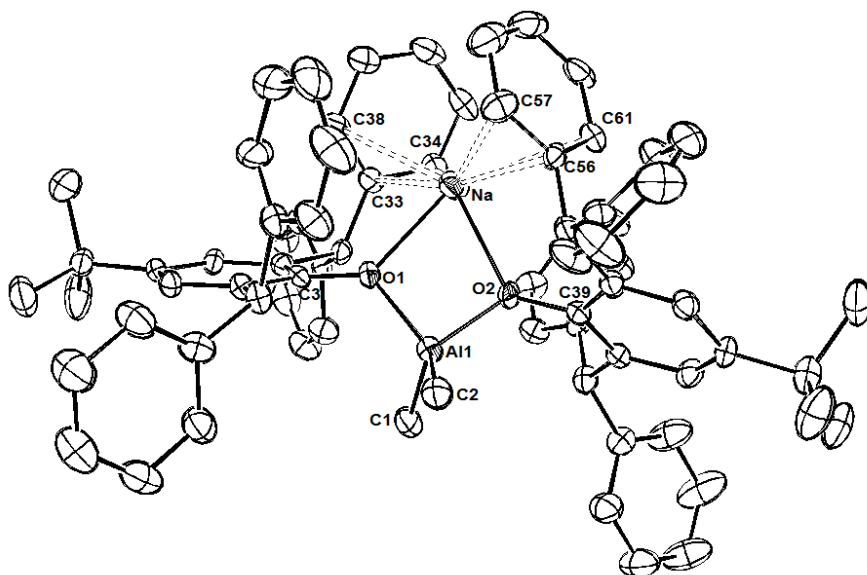


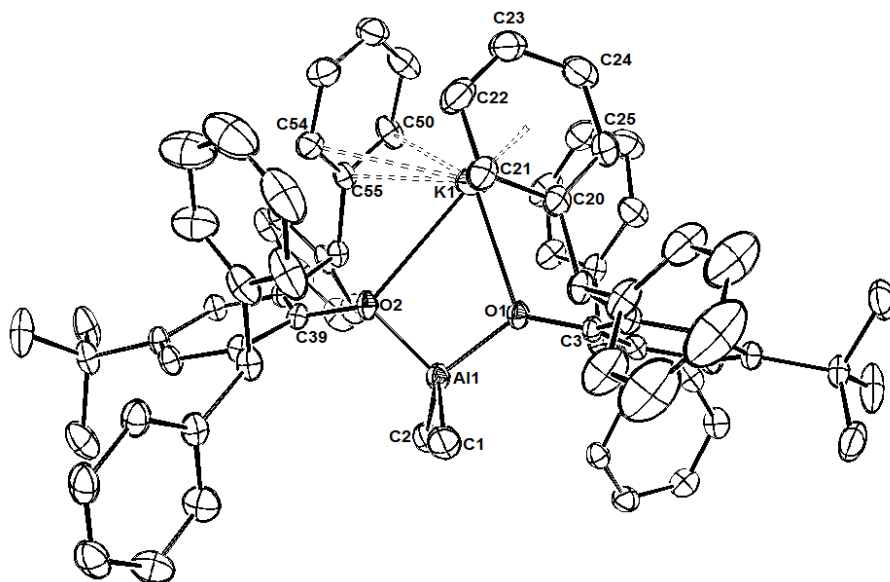
Tabla 2.25. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **27**.

| | | | |
|-----------------|----------|-----------------|----------|
| Na-O1 | 2,306(4) | Na-O2 | 2,316(4) |
| Al1-C1 | 1,939(5) | Al1-C2 | 1,960(5) |
| Al1-O1 | 1,801(4) | Al1-O2 | 1,805(3) |
| O1-C3 | 1,355(5) | O2-C39 | 1,366(6) |
| Na...C33 | 2,757(6) | Na...C34 | 2,814(6) |
| Na...C38 | 3,038(6) | Na...C56 | 2,716(5) |
| Na...C57 | 2,885(6) | Na...C61 | 2,837(5) |

El átomo de sodio se une a los átomos de oxígeno de los grupos arilóxido y, además, presenta una interacción π con un anillo fenilo de cada ligando difenilmetilo. De nuevo el átomo de sodio se encuentra en un bolsillo formado por los anillos fenilo del grupo difenilmetilo. En este caso el sodio se encuentra más cerca de los átomos de carbono *ipso*- y *orto*- del anillo, presentando una coordinación η^3 al fenilo. Las distancias de enlace a estos carbonos están en el intervalo encontrado en la bibliografía para coordinaciones η^3 al fenilo,¹⁸⁸⁻¹⁹¹ dentro de las más cortas, lo que indica que la interacción entre el metal alcalino y los anillos fenilo es fuerte.

El compuesto **28** también es heterobimetálico y muestra una estructura muy similar a **27** (Figura 2.26). Los átomos de potasio y de aluminio se encuentran unidos por átomos de oxígeno de los grupos arilóxido adoptando una disposición tetracoordinada.

Figura 2.26. Diagrama ORTEP del compuesto **28**.



El átomo de potasio interacciona con dos grupos fenilo que contribuyen a saturar su esfera de coordinación. En este caso, la coordinación via π con los anillos fenilo es más cercana a η^6 que en el derivado de sodio **27**, probablemente debido al mayor tamaño del átomo de potasio. En particular, en la interacción con el anillo cuyo C_{ipso} es el C20, el anillo aromático es casi perpendicular ($89,42^\circ$) a la línea que une al centroide y el metal. Si embargo, en el caso de la interacción con el anillo fenilo cuyo C_{ipso} es el C55, dicho ángulo es de $80,46^\circ$ y la distancia entre el potasio y los carbonos del anillo oscila entre $2970(2)$ y $3,444(3)$ Å, presentando una coordinación cercana a η^3 (Tabla 2.26).

Tabla 2.26. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **28**.

| | | | |
|------------------|------------|-----------------|------------|
| K1-O1 | 2,5781(17) | K1-O2 | 2,9625(17) |
| Al1-O1 | 1,7979(16) | Al1-O2 | 1,7941(17) |
| Al1-C2 | 1,960(3) | Al1-C1 | 1,979(3) |
| O1-C3 | 1,357(3) | O2-C39 | 1,366(3) |
| K1...cent | 2,8955(3) | K1...C50 | 3,102(3) |
| K1...C54 | 3,114(3) | K1...C55 | 2,970(2) |
| K1...C51 | 3,336(3) | K1...C52 | 3,444(3) |
| K1...C53 | 3,343(3) | | |

Cabe señalar que en los compuestos **27** y **28** no se encuentran interacciones Al-Me...M, y las distancias de enlace Al-Me (1,939(5) / 1,960(5) Å (**27**) y 1,960(3) / 1,979(3) Å (**28**)) están dentro del intervalo esperado.

A diferencia de lo que hemos observado en los compuestos **23** y **24**, los compuestos **27** y **28** no se agrupan en estado sólido en unidades bimoleculares generando disposiciones tetrametálicas, debido al impedimento estérico provocado por la presencia de dos ligandos arilóxido voluminosos.

De nuevo, para conocer mejor el comportamiento de estos compuestos en disolución, se ha realizado el estudio DOSY-2D. Los espectros y las correspondientes tablas de correlación se recogen en el anexo II.

Tabla 2.27. % de error entre el peso molecular teórico y el experimental. Ar = {2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBu-C₆H₂}. Ar = {2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBu-C₆H₂}.

| Compuesto | PM _{exp} (g mol ⁻¹) | log D | PM _t (g mol ⁻¹) | % error |
|---|---|---------|---|---------|
| [AlLiMe ₂ (OAr) ₂] (26) | 981 | - 9,198 | 1026,66 | 4,4 % |
| [AlNaMe ₂ (OAr) ₂] (27) | 985 | - 9,361 | 1042,71 | 5,5 % |
| [AlKMe ₂ (OAr) ₂] (28) | 1107 | - 9,419 | 1058,06 | - 4,6 % |

Como se puede observar en la tabla 2.27, los compuestos **26-28**, son heterobimetálicos en disolución.

4. Reacciones con el precursor de ligando pentafluorofenol.

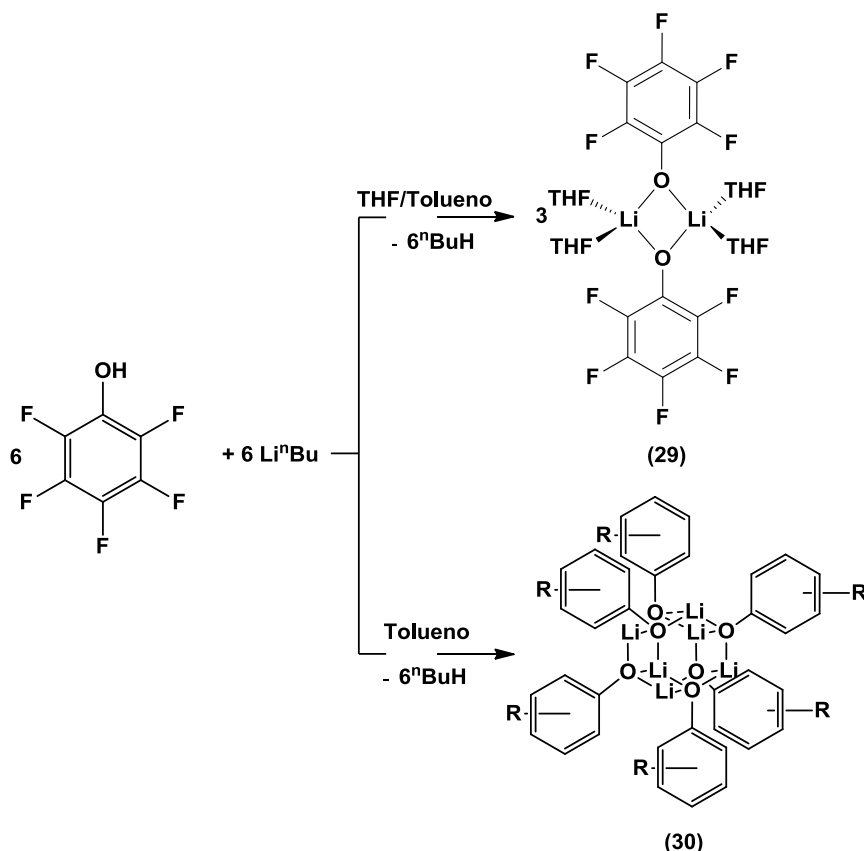
A la vista de los resultados anteriores, nuestro interés también se ha orientado hacia la preparación de compuestos heterometálicos con ligandos con sustituyentes electroattractores. Se han intentado sintetizar compuestos con grupos trifluorometilo como sustituyentes en los ligandos arilóxido, puesto que, previamente en el grupo de investigación, ya se habían preparado los compuestos homometálicos de aluminio con este ligando, pero no se han logrado resultados satisfactorios. Así pues, se ha decidido estudiar la reacción con el pentafluorofenol.

4.1. Síntesis de $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}(\text{thf})_2]_2$ (29) y $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_6$ (30).

Dado que la estrategia de síntesis A del esquema 2.2 ha resultado muy útil para formar compuestos heterometálicos, de nuevo se ha seguido dicha estrategia sintetizando en primer lugar los derivados arilóxido de metales alcalinos. Para ello, se hace reaccionar un equivalente de Li^nBu con un equivalente de pentafluorofenol a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Esquema 2.10). En este caso la reacción se lleva a cabo en dos reacciones preparativas diferentes, empleando dos medios de reacción distintos. De un lado, utilizamos una mezcla de THF/tolueno y de otro únicamente en tolueno. Ha sido posible obtener productos cristalinos en ambos casos que se identifican como $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}(\text{thf})_2]_2$ (29) en la primera preparativa, con un rendimiento de 73 % y $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_6$ (30) en la segunda, con un rendimiento muy bajo (14,7 %). Estos compuestos se han caracterizado por análisis elemental, ^1H -RMN, ^7Li -RMN, ^{19}F -RMN y ^{13}C -RMN. Además, el estudio de difracción de Rayos X ha permitido determinar la

estructura en el estado sólido de ambos compuestos, lo que ha sido de interés para conocer su nuclearidad.

Esquema 2.10. Obtención de $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}(\text{thf})_2]_2$ (**29**) y $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_6$ (**30**).



Los datos que se obtienen del espectro en C_6D_6 de ^1H -RMN del complejo **29** muestran la presencia de protones de las moléculas de THF coordinadas a los átomos de litio (un multiplete a 1,17 ppm, que integra por 4H y otro multiplete a 3,33 ppm, que también integra por 4H).

En el espectro en C_6D_6 de ^7Li -RMN del compuesto **29** se observa una sola señal a 0,61 ppm y en el del compuesto **30** se observa un singlete a campo más alto -0,16 ppm. Por su parte, en el espectro en C_6D_6 de ^{19}F -RMN de los

compuestos **29** y **30**, los desplazamientos son similares en ambos compuestos (Tabla 2.28).

Tabla 2.28. Datos de ^{19}F -RMN en C_6D_6 de los compuestos **29** y **30**.

| | 29 (δ (ppm)) | 30 (δ (ppm)) |
|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <i>o</i>-Ph | -167,85 (t, 2F, <i>o</i> -Ph) | -165,90 (s, 2F, <i>o</i> -Ph) |
| <i>m</i>-Ph | -168,47 (dd, 2F, <i>m</i> -Ph) | -169,60 (s, 2F, <i>m</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | -179,44 (s, 1F, <i>p</i> -Ph) | -176,98 (s, 1F, <i>p</i> -Ph) |

Como se muestra en la figura 2.27, en el compuesto **29** existe un núcleo inorgánico central formado por dos átomos de litio y dos átomos de oxígeno provenientes de los grupos arilóxido que actúan de puente entre los dos átomos metálicos. El átomo de litio presenta una geometría tetraédrica debido a la coordinación adicional de dos moléculas de THF. Los dos anillos arílicos están situados en el mismo plano que el núcleo central.

Figura 2.27. Diagrama ORTEP del compuesto **29**.

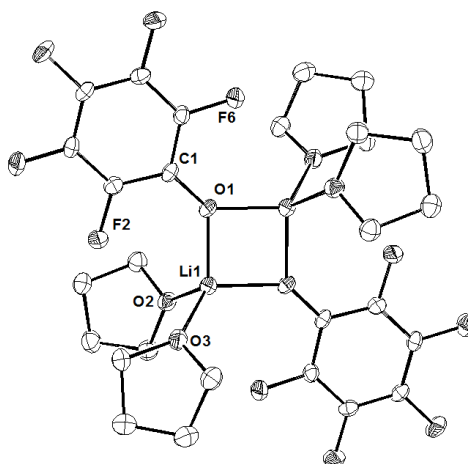


Tabla 2.29. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}(\text{thf})_2]_2$ (**29**).

| | | | |
|---------------------|----------|-------------------|----------|
| Li(1)-O(1)#1 | 1,927(7) | Li(1)-O(3) | 1,995(8) |
| Li(1)-O(1) | 1,935(8) | Li(1)-O(2) | 1,984(7) |

La tabla 2.29 muestra que las distancias Li-O están dentro del intervalo descrito en la bibliografía (entre 1,70-2,10 Å).^{81,167} Las distancias Li-O en el núcleo son menores que las distancias Li-O_{THF}, como corresponde a que las moléculas de THF se coordinen a través de un enlace puramente dador.

Sin embargo, el compuesto **30** posee una estructura de caja hexametálica con seis átomos de litio unidos por seis puentes de átomos de oxígeno pertenecientes al grupo arilóxido (Figura 2.28). Esta disposición es la misma que la observada en el compuesto **13**. Se puede observar en la figura 2.28 que cada anillo está compuesto por tres átomos de litio y tres átomos de oxígeno del arilóxido. Cada átomo de oxígeno muestra una coordinación μ_3 enlazándose a tres átomos de litio, dos del mismo anillo y el tercero perteneciente al otro anillo. Es importante destacar que la distancia media Li-O en el anillo es similar a la distancia media Li-O entre anillos, por lo que el lateral de la caja hexametálica posee una disposición cuadrada (Figura 2.28.b), y no rectangular como en **13**.

Figura 2.28. Diagrama ORTEP del compuesto **30**. a) Vista frontal. b) Vista lateral.

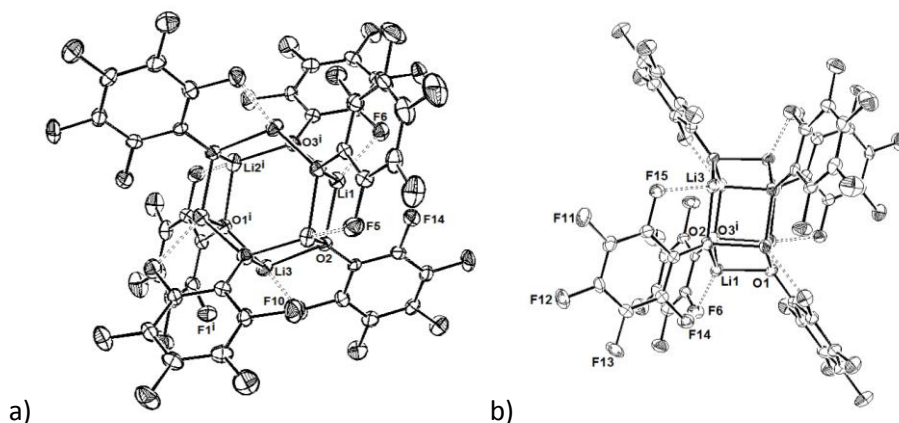


Tabla 2.30. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_6$ (**30**).

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Li1-O2 | 1,935(11) | Li1-O3#1 | 1,959(11) |
| Li2#1-O1#1 | 1,986(11) | Li2#1-O3#1 | 1,922(11) |
| Li3-O2 | 1,956(11) | Li3-O1#1 | 1,930(11) |
| Li1-O1 | 1,916(11) | Li2#1-O2#1 | 1,967(11) |
| Li3-O3 | 2,013(11) | Li1#1-O3 | 1,959(11) |
| Li2-O2 | 1,967(11) | Li3#1-O1 | 1,930(11) |
| Li1...F6 | 2,136(10) | Li2...F5 | 2,231(11) |
| Li3...F15 | 2,145(11) | Li1 F14 | 2,501(11) |
| Li1 F10 | 2,618(11) | Li3 F1#1 | 2,497(11) |

De nuevo, las distancias Li-O (Tabla 2.30) están dentro del intervalo encontrado en la literatura.^{81,167} Asimismo se observa que existen interacciones $\text{Li}\cdots\text{F}_{\text{orto}}$, presentando distancias entre el átomo de litio y el átomo de flúor en el intervalo 2,136-2,231 Å. Únicamente uno de los átomos de flúor en *orto*-interacciona con el litio, de modo que los átomos de litio presentan una geometría pseudotetraédrica. Esta disposición probablemente sea debida a las

restricciones impuestas por la rigidez del núcleo, que impide la existencia de interacción con los dos átomos de flúor en posición *orto*-. Es importante destacar que la estructura se estabiliza debido a la presencia de estas interacciones $\text{Li}\cdots\text{F}$ de modo que la presencia de sustituyentes en posición *orto*- vuelve a tener un efecto decisivo.

En estas estructuras cabe resaltar que se observa la formación de cajas hexametálicas $[\text{M}(\text{OAr})]_6$ cuando la reacción se lleva a cabo en un disolvente que no sea dador, como es el caso del tolueno. Sin embargo, cuando en el medio está presente una base de Lewis como THF se produce la coordinación de disolvente para saturar la esfera de coordinación del metal alcalino y se obtiene un derivado dinuclear.

Asimismo, la diferente estructura observada entre los compuestos **29** y **30** puede explicar el distinto comportamiento que presentan en los espectros de ^7Li -RMN. Como se ha comentado anteriormente, **30** aparece a campo más alto (Tabla 2.31). El derivado **29** es dinuclear y el átomo de litio está enlazado a dos grupos arilóxido. Sin embargo el compuesto **30** posee una estructura en forma de caja hexametálica y está coordinado a tres grupos arilóxido. Además, aunque en ambos compuestos el átomo de litio aparece tetracoordinado, en el complejo **30** existe una retrodonación F-Li que en el compuesto **29** no se produce. Por ello la aparición de **30** a campo mucho más alto podría atribuirse a la diferente estructura y a esta retrodonación.

Finalmente observar que si se comparan los valores de desplazamiento para el átomo de litio en los compuesto **13** y **30**, que poseen el mismo tipo de estructura, se observa que **13** aparece a campo mucho más bajo, a pesar de que el ligando 2,6-dimetoxifenóxido posee sustituyentes dadores. Este comportamiento puede atribuirse a que la cesión de densidad electrónica del átomo de flúor en *orto*- sea mucho mayor que la de los grupos metóxido.

Tabla 2.31. Datos de ^7Li -RMN en C_6D_6 .

| Compuesto | R | AlMe _n | Li - δ (ppm) |
|-----------|-------------|-------------------|---------------------|
| 13 | 2,6-MeO | - | 1,79 |
| 29 | 2,3,4,5,6-F | - | 0,61 |
| 30 | 2,3,4,5,6-F | - | -0,16 |

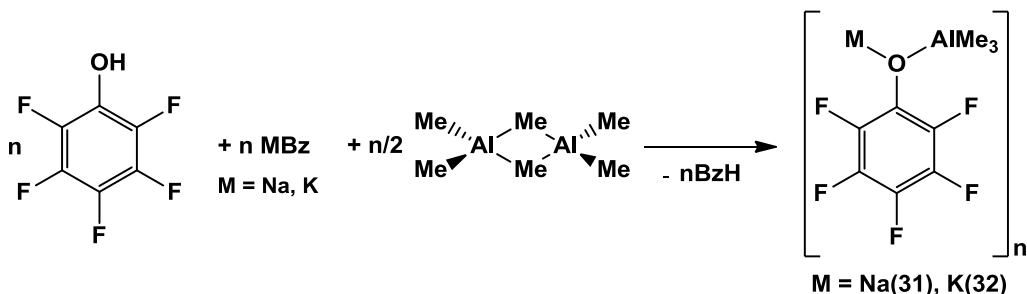
Los derivados análogos de sodio y potasio $[\text{M}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_n$ se han intentado preparar, pero las reacciones de síntesis conducen a mezclas de productos que no permiten la identificación inequívoca de los mismos. Asimismo, los esfuerzos para lograr un monocristal han sido infructuosos.

4.2. Síntesis de $[\text{AlMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_n$ ($\text{M} = \text{Na}(\mathbf{31})$, $\text{K}(\mathbf{32})$).

A pesar de que no ha sido posible la preparación de los derivados homometálicos $[\text{M}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_n$ ($\text{M} = \text{Na}$, K), cuando se hace reaccionar pentafluorofenol con bencilsodio o bencilpotasio, respectivamente, en proporción 1:1 en tolueno a -78°C y a dicha mezcla se le añade medio equivalente de $[\text{AlMe}_3]_2$ a -78°C (Esquema 2.11), es posible aislar en forma de sólidos cristalinos los compuestos $[\text{AlNaMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ (**31**) y $[\text{AlKMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_n$ (**32**) con rendimientos de 36,0 % y 12,3 %. Estos compuestos se han caracterizado por análisis elemental, ^1H -RMN, ^{19}F -RMN y ^{13}C -RMN. El compuesto **31** ha podido ser analizado en estado sólido mediante un estudio por difracción de Rayos X.

Por el contrario, la reacción entre $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_n$ y $[\text{AlMe}_3]_2$ no tiene lugar incluso a temperatura alta, por lo que con este ligando no hemos logrado la síntesis de un compuesto heterobimetálico LiAl .

Esquema 2.11. Obtención de $[\text{AlMMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_n$ ($\text{M} = \text{Na}(\mathbf{31})$, $\text{K}(\mathbf{32})$).



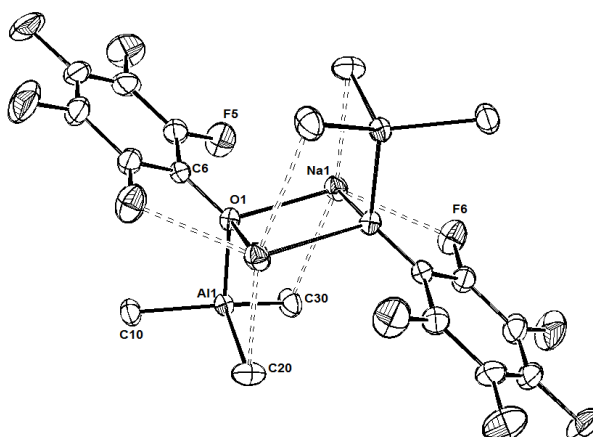
En la tabla 2.32 se muestran los datos del espectro en C_6D_6 de ^{19}F -RMN de **31** y **32**. En las señales de ^{19}F -RMN se observan valores a campo más alto para el compuesto de sodio **31**. Por su parte, en el espectro de ^1H -RMN los protones de los grupos metilo unidos a aluminio aparecen como un singlete a $-0,65$ ppm para **31** y como un singlete a campo más bajo, $-0,24$ ppm, para el compuesto **32**. Por tanto, los protones de los grupos metilo unidos a aluminio son mucho más ácidos en el compuesto con potasio **32** que en **31**. Comportamiento que también se ha observado en los compuestos $[\text{AlMMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ ($\text{M} = \text{Li}(\mathbf{23})$, $\text{Na}(\mathbf{24})$, $\text{K}(\mathbf{25})$).

Tabla 2.32. Datos de ^{19}F -RMN en C_6D_6 de los compuestos **31** y **32**.

| | 31 (δ (ppm)) | 32 (δ (ppm)) |
|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <i>o</i>-Ph | $-164,46$ (t, 2F, <i>o</i> -Ph) | $-163,30$ (dd, 2F, <i>o</i> -Ph) |
| <i>m</i>-Ph | $-165,87$ (dd, 2F, <i>m</i> -Ph) | $-165,55$ (dd, 2F, <i>m</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | $-170,82$ (t, 1F, <i>p</i> -Ph) | $-173,71$ (m, 1F, <i>p</i> -Ph) |

La estructura obtenida por difracción de Rayos X del compuesto **31** se muestra en la figura 2.29. Es una molécula tetraheterometálica Na_2Al_2 con un anillo central cuadrado Na_2O_2 que se estabiliza por el enlace con los grupos ácidos de Lewis AlMe_3 . Esta estructura es isoestructural a la del compuesto **17**.

Figura 2.29. Diagrama ORTEP del compuesto **31**.

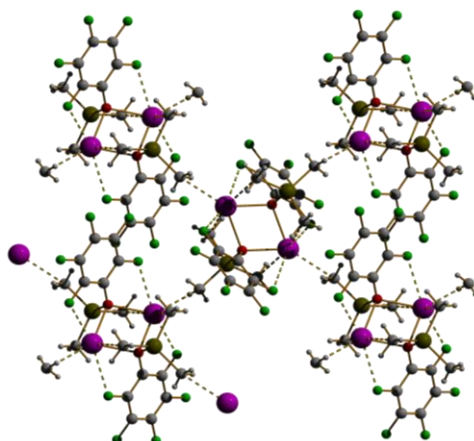


Los valores de distancias de enlace que aparecen recogidos en la tabla 2.33 indican que en el núcleo Na_2O_2 las distancias de enlace Na-O son similares a las observadas en el compuesto **17**. Los átomos de sodio están unidos por los átomos de oxígeno de los grupos arilóxido, que a la vez hacen de puente entre estos átomos de sodio y los centros de aluminio tetracoordinados. De nuevo, los átomos de sodio están estabilizados por la presencia de interacciones con átomos de flúor en *orto*- y con dos grupos metilo pertenecientes a dos átomos de aluminio diferentes, C20 y C30. Además, las moléculas se empaquetan vía interacciones intermoleculares fuertes $\text{Na}\cdots\text{CH}_3\text{-Al}$, generando una red tridimensional (Figura 2.30), donde el átomo de sodio se encuentra heptacoordinado.

Tabla 2.33. Distancias de enlace (Å) seleccionadas de $[\text{AlNaMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ (**31**).

| | | | |
|--------------------|-------------|------------------|------------|
| Na1-O1 | 2,4101(13) | Na1-O1#1 | 2,4449(14) |
| Al1-O1 | 1,8734 (13) | Al1-C10 | 1,9746(19) |
| Al1-C20 | 1,977(2) | Al1-C30 | 1,978(2) |
| Na1...F6 | 2,5239(15) | Na1 F5 | 2,8424(17) |
| Na1...C20#1 | 2,784(2) | Na1...C30 | 2,827(2) |
| Na1...C10#2 | 2,745(2) | O1-C6 | 1,343(2) |

Figura 2.30. Red tridimensional del compuesto **31**.



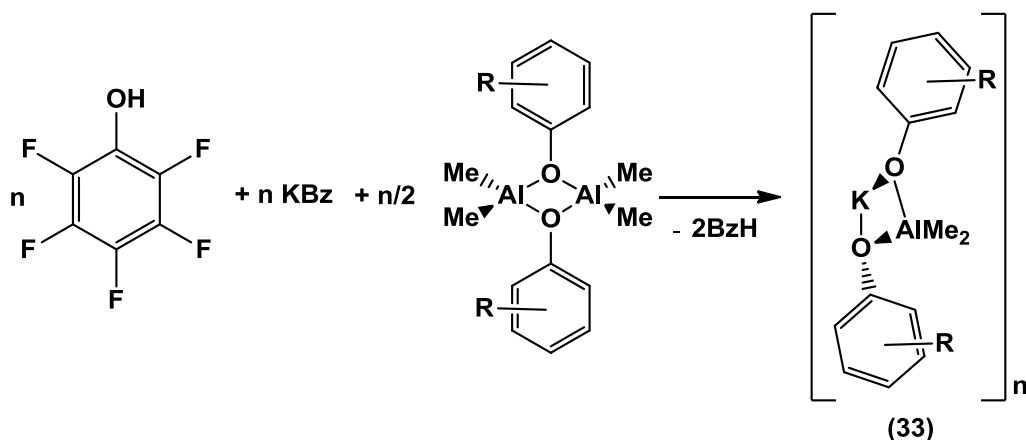
De nuevo, se observa que la presencia de grupos flúor en posiciones *orto*- estabiliza la esfera de coordinación del metal, así como la existencia de interacciones $\text{Al-C}\cdots\text{Na}$ que contribuyen a saturar la esfera de coordinación del metal y además dirigen el empaquetamiento. La distancia $\text{Na}\cdots\text{C}$ en la interacción intermolecular es más corta (2,745(2) Å) que en las intramoleculares (2,827(2) y 2,784(2) Å), y todas ellas son muy inferiores a las observadas en el compuesto análogo **17** (Tabla 2.11). Estos parámetros estructurales indican que la interacción $\text{Al-C}\cdots\text{Na}$ es más fuerte en el compuesto **31** que en el derivado **17**.

4.3. Síntesis de $[\text{AlKMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_2]_n$ (**33**).

Se hace reaccionar pentafluorofenol con bencilpotasio en proporción 1:1 en tolueno a -78°C . A dicha mezcla se le añade medio equivalente del compuesto de aluminio $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_2]$ a -78°C (Esquema 2.12). Se obtiene un sólido blanco que se disuelve por posterior calentamiento. Después de un día a temperatura ambiente, se aísla en forma de sólido blanco el compuesto $[\text{AlKMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_2]_n$ (**33**) con un rendimiento del 21,4 %. Este compuesto ha podido ser caracterizado por análisis elemental, ^1H -RMN, ^{19}F -RMN y ^{13}C -RMN.

Las reacciones para preparar los análogos derivados de litio y sodio han sido infructuosas.

Esquema 2.12. Obtención de $[\text{AlKMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_2]_n$ (**33**).



En la tabla 2.34 se muestran los datos del espectro en C_6D_6 de ^{19}F -RMN del complejo **33**. Se observan las señales de ^{19}F -RMN correspondientes a los átomos de flúor del anillo bencénico como un multiplete en $-172,07$ ppm para el flúor en *para*-, un triplete en $-165,33$ ppm para los átomos de flúor en *meta*- y un doblete a $-163,63$ ppm para los átomos de flúor en *orto*-. Por su

parte, el espectro de ^1H -RMN correspondiente a los protones de los grupos metilo unidos a aluminio como un singlete a $-0,18$ ppm.

Tabla 2.34. Datos de ^{19}F -RMN en C_6D_6 del compuesto **33**.

| | $^{19}\text{F} - \delta$ (ppm) |
|--------------------|--------------------------------|
| <i>o</i>-Ph | $-163,6$ (s, 2F, <i>o</i> -Ph) |
| <i>m</i>-Ph | $-165,3$ (s, 2F, <i>m</i> -Ph) |
| <i>p</i>-Ph | $-172,1$ (s, 1F, <i>p</i> -Ph) |

5. Influencia de la naturaleza del metal alcalino y de los ligandos en las propiedades químicas y estructurales de los derivados preparados.

5.1. Propiedades químicas.

5.1.1. Acidez de los grupos metilo unidos a aluminio.

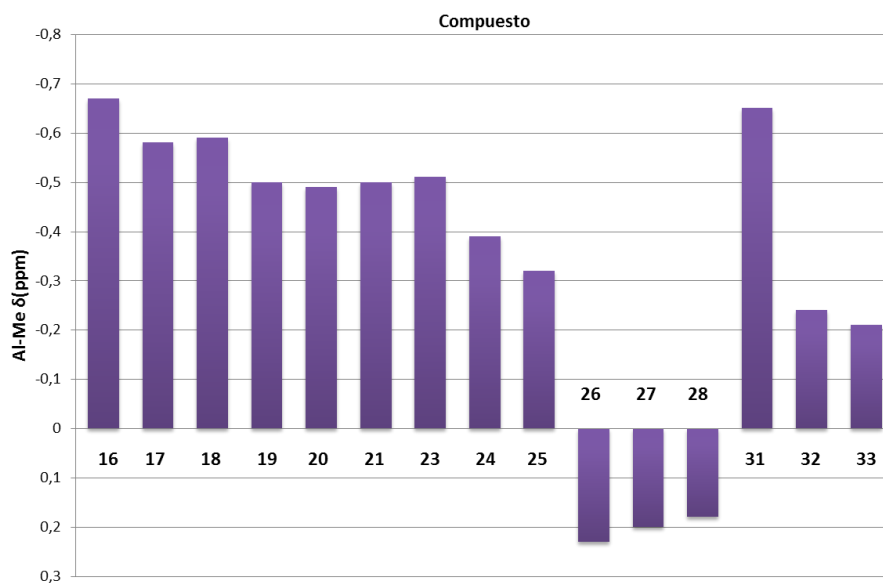
A lo largo de la Memoria se ha descrito la preparación de un número amplio de derivados homo y heterometálicos de metales alcalinos y aluminio. Este tipo de compuestos presentan varias características de interés químico. En los derivados heterometálicos, la presencia de dos metales de muy distinta naturaleza unidos por un puente arilóxido proporciona parámetros de reactividad muy atractivos. Además, estos compuestos contienen enlaces aluminio-metilo y una de las características de reactividad de esta unidad es su acidez.

Para analizar la variación de la acidez del grupo metilo unido al aluminio se han comparado los valores de desplazamiento químico observados en el espectro de ^1H -RMN para dicho grupo. En la tabla 2.35 se recogen, para todos los compuestos heterometálicos $[\text{AlMMe}_{4-x}(\text{OAr})_x]_n$ descritos en este capítulo, estos valores de resonancia. La figura 2.31 muestra un estudio comparativo de los valores de desplazamiento químico de dichos protones. A la vista de estos datos, podemos analizar la dependencia de la acidez del grupo metilo unido a aluminio con la estequiometría, el tipo de ligando y el metal alcalino que presentan estos compuestos.

Tabla 2.35. Datos de ^1H -RMN en C_6D_6 para $[\text{AlMe}_{4-x}(\text{OAr})_x]_n$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

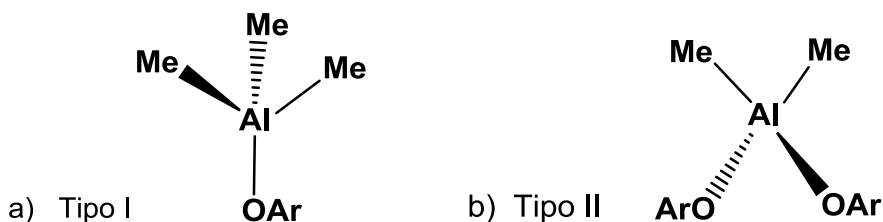
| Compuesto | R | AlMe_n | M | Al-Me - δ (ppm) |
|-----------|--|-----------------|----|------------------------|
| 16 | 2,6-MeO | AlMe_3 | Li | -0,67 |
| 17 | 2,6-MeO | AlMe_3 | Na | -0,58 |
| 18 | 2,6-MeO | AlMe_3 | K | -0,59 |
| 19 | 2,6-MeO | AlMe_2 | Li | -0,50 |
| 20 | 2,6-MeO | AlMe_2 | Na | -0,49 |
| 21 | 2,6-MeO | AlMe_2 | K | -0,50 |
| 23 | 2,6-(CHPh_2) $_2$ -4- ^tBu | AlMe_3 | Li | -0,51 |
| 24 | 2,6-(CHPh_2) $_2$ -4- ^tBu | AlMe_3 | Na | -0,39 |
| 25 | 2,6-(CHPh_2) $_2$ -4- ^tBu | AlMe_3 | K | -0,32 |
| 26 | 2,6-(CHPh_2) $_2$ -4- ^tBu | AlMe_2 | Li | 0,23 |
| 27 | 2,6-(CHPh_2) $_2$ -4- ^tBu | AlMe_2 | Na | 0,20 |
| 28 | 2,6-(CHPh_2) $_2$ -4- ^tBu | AlMe_2 | K | 0,18 |
| 31 | 2,3,4,5,6-F | AlMe_3 | Na | -0,65 |
| 32 | 2,3,4,5,6-F | AlMe_3 | K | -0,24 |
| 33 | 2,3,4,5,6-F | AlMe_2 | K | -0,18 |

Figura 2.31. Estudio comparativo de los valores de desplazamiento químico.



Si analizamos la variación para los derivados con un grupo arilóxido y tres grupos metilo por cada aluminio $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ (**16**, **17**, **18**, **23**, **24**, **25**, **31** y **32**) (Figura 2.32.a, Tipo I) frente a los que contienen dos grupos arilóxido y dos grupos metilo, $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ (**19**, **20**, **21**, **26**, **27**, **28** y **33**) (Figura 2.32.b, Tipo II), se observa que los compuestos que poseen dos grupos arilóxido presentan valores de resonancia a campo menor y, por tanto, tienen mayor carácter ácido. Este efecto se puede justificar considerando las diferentes características electrónicas de los grupos arilóxido y metilo. Cuando el grupo arilóxido es $\{2,6-(\text{MeO})_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{O}\}$ las diferencias entre los derivados tipo I y II están comprendidas entre 0,9-0,17 ppm. Sin embargo, destacan los datos de los compuestos tipo II con el ligando $\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}$ **26-28**, que presentan diferencias entre 0,50-0,74 ppm con los análogos tipo I.

Figura 2.32. Entorno de coordinación del átomo de aluminio para los derivados $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ (tipo I) y $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ (tipo II).



Un segundo factor a analizar es la influencia del ligando arilóxido, para cada tipo de compuestos, $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ y $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]_n$. Teniendo en cuenta la naturaleza de los sustituyentes en el anillo, el efecto de grupos electroattractores debiera implicar una mayor acidez, a la vez que una mayor estabilización del ligando arilóxido (respecto al grupo arilóxido sin sustituir), mientras que los sustituyentes electrodadores deben implicar una menor acidez a la vez que una desestabilización del ligando arilóxido. En este sentido, casi todos los fenoles sustituidos tienen un valor de pK_a similar al fenol (pK_a

cercano a 10), particularmente los sustituyentes alquilo afectan poco a la acidez y se puede decir lo mismo para los sustituyentes metóxido,^{192,193} de modo que los fenoles con este tipo de sustituyentes presentan valores de pK_a en torno a 10. Sin embargo existe una clara diferencia en la acidez para el pentafluorofenol cuyo pK_a es 5,8.

A la vista de estos valores, cabe esperar que el ligando pentafluorofenóxido genere compuestos con mayor acidez que el ligando 2,6-dimetoxifenóxido. Este comportamiento se observa para los derivados $[AlKMe_{4-x}(OAr)_x]_n$ puesto que **32** y **33** son más ácidos que sus homólogos con el ligando 2,6-dimetoxifenóxido **18** y **21**. Sin embargo no sucede así para los compuestos $[AlNaMe_3(OAr)]_2$ si bien hay muy poca diferencia entre los valores de desplazamiento para **17** y **31**, es ligeramente más ácido el derivado **17**. Esta anomalía puede ser atribuída a la presencia de fuertes interacciones $F_{orto} \cdots Al$ y $Al-Me \cdots Na$, como se comenta más adelante (Página 177). Cabe señalar que cuando se analizan los valores de la tabla 2.35, se observa que el valor de desplazamiento de **31** es anómalo ya que, excepto para este caso, los derivados con el ligando 2,6-dimetoxifenóxido (**16-21**) son los que presentan los desplazamientos a campo más alto y poseen los protones menos ácidos.

El comportamiento observado en los compuestos aluminato descritos nos indica que los contactos no covalentes presentes junto con la disposición estructural y los efectos estéricos pueden ejercer un efecto importante en la acidez de los grupos metilo unidos a aluminio. Particularmente, los efectos estéricos presentan una influencia destacada en los compuestos con el ligando $\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}$ con sustituyentes electrodonadores voluminosos. Así pues, el compuesto $[AlNaMe_3(OAr)]$ (**24**) es más ácido que **17** y **31**, mientras que **25**, $[AlKMe_3(OAr)]$, presenta una acidez intermedia entre **18** y **32**. Este comportamiento no puede justificarse solo en base a las características ácidas

del fenol, ya que los valores de pK_a de los fenoles 2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBu-C₆H₂OH y 2,6-(MeO)C₆H₃OH han de ser muy similares. Por ello la gran diferencia observada en los valores de desplazamiento en RMN, indica que los efectos estéricos, que conducen a que los derivados con el ligando voluminoso {2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBu-C₆H₂O} presenten una menor nuclearidad que sus homólogos con otros ligandos arilóxido, posean una influencia destacada en las características ácidas del grupo metilo. Además, en estos compuestos (**23-28**) no se observan interacciones entre los sustituyentes en *orto*- y el átomo de aluminio.

Cuando se analiza la influencia del metal, se observa que para las especies [AlMe₃(OAr)]_n los derivados con litio son los menos ácidos, de acuerdo con que el átomo de litio es el más pequeño. Los derivados con sodio y potasio poseen una acidez más similar entre ellos. Sin embargo, el derivado de sodio con el ligando pentafluorofenóxido **31** presenta un valor de desplazamiento químico anormalmente negativo. Este comportamiento lo justificamos porque el grupo metilo en dicho compuesto se encuentra implicado en fuertes interacciones Al-Me...Na. Conviene indicar que este contacto Al-Me...Na también se observa en el compuesto **17**, aunque dicha interacción es más débil como lo demuestran los valores de las distancias implicadas en la interacción (Na...C 3,078(3) Å para **17** y 2,745(2) Å en el caso de **31**).

Sin embargo para los derivados [AlMe₂(OAr)₂]_n no se observa una variación tan importante de la acidez del grupo metilo en función del metal, y en todos los casos poseen valores similares para litio, sodio y potasio. En estos compuestos, la unidad [AlMe₂(OAr)₂]⁻ parece que no se ve afectada desde un punto de vista electrónico por la naturaleza del metal alcalino presente.

5.1.2. Propiedades de los átomos de litio.

Se han caracterizado espectroscópicamente tres compuestos arilóxido de litio y cuatro derivados aluminato de litio de los que se describen en este capítulo de la Memoria. En el apartado 4.1 ya se han discutido las variaciones de los desplazamientos químicos ^7Li -RMN para los derivados arilóxido de litio. En esta sección nos centraremos en el análisis de los datos observados en los derivados aluminato de litio $[\text{AlLiMe}_{4-x}(\text{OAr})_x]_n$.

Los valores de los desplazamientos químicos se muestran en la tabla 2.36. Se observa que aquellos que poseen el fragmento AlMe_3 aparecen a campo más alto que los que contienen el fragmento AlMe_2 , independientemente de la naturaleza de los sustituyentes del ligando arilo.

Tabla 2.36. Datos de ^7Li -RMN en C_6D_6 .

| Compuesto | R | AlMe_n | Li - δ (ppm) |
|-----------|--|-----------------|---------------------|
| 16 | 2,6-MeO | AlMe_3 | 0,45 |
| 19 | 2,6-MeO | AlMe_2 | 1,32 |
| 23 | 2,6-(CHPh_2) ₂ -4- ^tBu | AlMe_3 | -4,47 |
| 26 | 2,6-(CHPh_2) ₂ -4- ^tBu | AlMe_2 | -2,86 |

El compuesto **23** es el que presenta el desplazamiento químico a campo más alto. Este hecho está de acuerdo con que la necesidad de densidad electrónica del átomo de litio se cubre con las interacciones π con los anillos fenilo generando una disposición heterobimetálica.

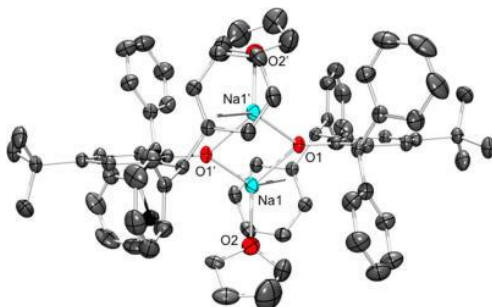
5.2. Propiedades estructurales.

Los compuestos de aluminio y los derivados aluminato de metales alcalinos desempeñan un papel destacado como catalizadores en muchos procesos químicos de interés industrial. Para conocer mejor la función que dichos complejos tienen en estas reacciones catalíticas es conveniente disponer de un conocimiento lo más exacto posible de sus disposiciones estructurales en disolución. En este capítulo se ha descrito que con frecuencia la estructura observada en estado sólido coincide con la que está presente en disolución. Incluso, aún cuando la estructura en disolución difiere de la observada en estado sólido, lo que generalmente supone una nuclearidad diferente, ambas están relacionadas. Los siguientes apartados tratan de presentar un estudio comparativo con el objeto de llegar a adquirir un conocimiento más exacto de cómo se construyen estas estructuras en estado sólido.

5.2.1.- Estructuras de los compuestos arilóxido de metales alcalinos.

Se han conseguido caracterizar por difracción de Rayos X los compuestos arilóxido de metales alcalinos **13**, **14**, **29** y **30**. Además en la bibliografía se había descrito el compuesto cristalino $[\text{Na}\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}(\text{thf})]_2$ (Figura 2.33).¹²⁸

Figura 2.33. Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{Na}\{2,6\text{-(CHPh)}_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}\text{(thf)}]_2$.



Independientemente del tipo de ligando utilizado se obtiene siempre una estructura hexametálica $[\text{M}(\text{OAr})]_6$, cuando no hay un especie dadora en disolución.

Sin embargo, en presencia de una base de Lewis como THF se obtiene un derivado dinuclear, como se observa en el derivado de litio **29** o en el de sodio $[\text{Na}\{2,6\text{-(CHPh)}_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}\text{(thf)}]_2$. En este compuesto de sodio, sólo se coordina una molécula de THF debido al gran impedimento estérico del ligando arilóxido y a que el átomo metálico completa su esfera de coordinación con una interacción π con uno de los anillos fenilo del ligando. En la estructura del derivado **29** aparecen dos moléculas de THF dado que no existe esta interacción π y el ligando ofrece un menor impedimento estérico.

Para los compuestos $[\text{M}(\text{OAr})]_6$ la estructura formada es una caja hexametálica con seis átomos de metal unidos por seis puentes de oxígeno perteneciente al ligando arilóxido. Se observa la presencia de dos anillos formados por tres átomos metálicos y tres átomos de oxígeno, generando una unidad M_3O_3 que representan las caras superior e inferior de la caja hexametálica. Ambos anillos quedan unidos por interacciones metal-oxígeno, de modo que cada átomo de oxígeno muestra una coordinación μ_3 . En los compuestos **13** y **14**, el lateral de la caja hexametálica posee una disposición

rectangular y no cuadrada debido a que las distancias medias M-O en el anillo son menores que la distancias medias M-O entre anillos. Únicamente, en el caso del compuesto **30**, las distancias Li-O entre anillos son similares a las distancias en el anillo. Este efecto se puede atribuir al menor impedimento estérico impuesto por los átomos de flúor que permitiría un mayor acercamiento entre las dos caras del prisma.

Las diferencias encontradas entre los compuestos **13** y **14** se deben únicamente a la naturaleza del metal alcalino, cuya esfera de coordinación se completa con interacciones con los sustituyentes del anillo en posición *orto*-. Para el compuesto **13** cinco átomos de litio interaccionan con dos grupos metóxido de dos ligandos arilóxido diferentes, presentando una interacción pentacoordinada, mientras que el otro átomo de litio interacciona con un solo grupo metóxido, con un entorno tetraédrico, posiblemente debido a la rigidez del núcleo. El compuesto **14** presenta la misma estructura, si bien al ser mayor el metal alcalino la estructura está más abierta y de este modo todos los átomos de sodio poseen interacción con dos grupos metóxido de dos ligandos arilóxido distintos y, por tanto, todos presentan entornos pentacoordinados. Sin embargo, en el caso del compuesto **30**, los seis átomos de litio sólo interaccionan con un átomo de flúor en posición *orto*- del anillo.

5.2.2.- Estructuras de los derivados aluminato de metales alcalinos.

Como hemos señalado anteriormente, los compuestos aluminato de metales alcalinos se pueden agrupar en:

Tipo I: derivados $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ obtenidos a partir de $[\text{AlMe}_3]_2$.

Tipo II: derivados $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ preparados a partir de $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$.

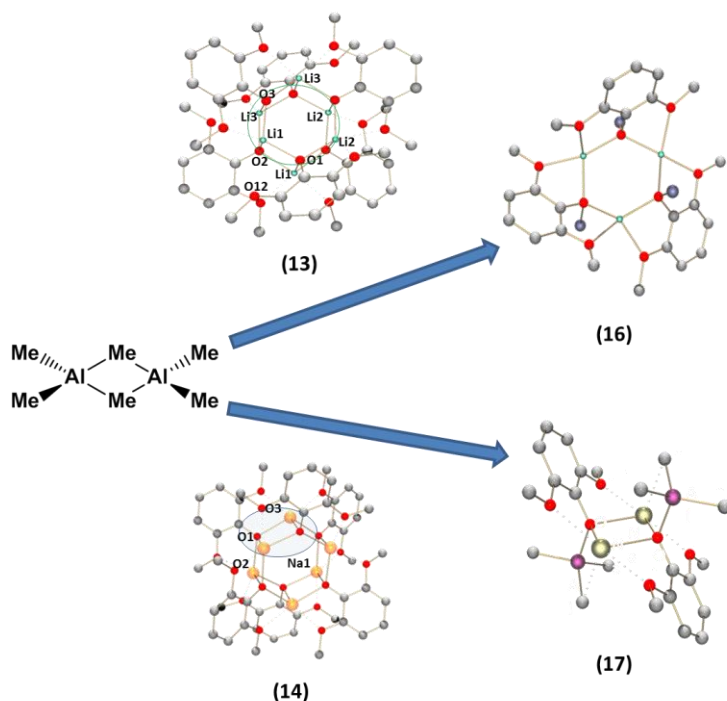
Los compuestos **16**, **17**, **18**, **23**, **24** y **31** corresponden al tipo I $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ y sus estructuras se han caracterizado en estado sólido por difracción de Rayos X.

El análisis de las estructuras de los compuestos **16-18** permite observar que la naturaleza de metal alcalino tiene una influencia destacada en la estructura final, de modo que, mientras que los derivados de sodio y potasio exhiben estructuras análogas, el compuesto de litio **16**, muestra una marcada diferencia estructural. El compuesto **16** es un derivado hexametálico que presenta la unidad Li_3Al_3 , con un entorno central hexagonal Li_3O_3 , que puede ser entendido como una fragmentación hexagonal de la estructura del compuesto **13** (Figura 2.34). El átomo de litio presenta una disposición tetraédrica, con interacción a dos grupos metóxido.

Por su parte, el compuesto **17** es tetrametálico con una unidad central plano cuadrada Na_2O_2 , que puede ser entendida como una fragmentación lateral de la estructura del compuesto **14**, como se representa en la figura 2.34. En este caso, el átomo de sodio posee un índice de coordinación superior, dado su mayor tamaño en comparación con el de litio, y presenta una disposición octaédrica distorsionada, con interacciones a dos grupos metóxido y dos grupos metilo unidos a aluminio.

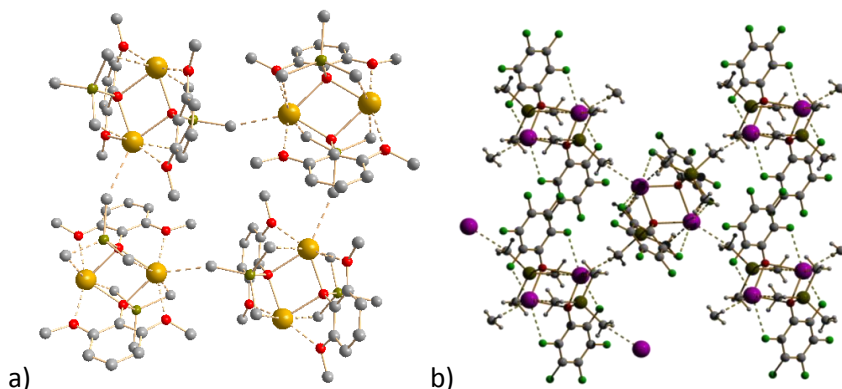
El compuesto **18** presenta un empaquetamiento polimérico donde unidades K_2Al_2 interaccionan a través de contactos $\text{Al-Me}\cdots\text{K}$. Las unidades K_2Al_2 poseen un núcleo central cuadrado K_2O_2 , análogo al derivado **17**. No ha sido posible determinar la estructura del compuesto **15**, pero se puede proponer que el proceso de generación de **18** a partir de **15** ha de ser análogo al descrito para la formación de **17** a partir de **14**, esto es, fragmentación de la estructura tipo prisma del arilóxido de potasio.

Figura 2.34. Fragmentaciones de las cajas hexametálicas **13** y **14**.



En el caso de los derivados con el ligando pentafluorofenóxido, se observa que el compuesto de sodio **31** es isoestructural a **17**, indicando que los dos tipos de ligando arilóxido conducen a disposiciones espaciales análogas, a pesar de la diferente naturaleza de los sustituyentes en ambos ligandos. En ambos casos la esfera de coordinación del átomo de sodio se ve estabilizada por interacciones con los grupos metilo unidos a aluminio y con el sustituyente en posición *orto*- del anillo arilóxido. Independientemente de que el sustituyente sea metóxido (**17**) o flúor (**31**), dicha interacción se produce estabilizando la molécula tetrametálica. Sí se observa una diferencia en el empaquetamiento en capas ya que la interacción Al-Me...Na que dirige dicho empaquetamiento es mucho más fuerte para el derivado **31**, así pues la distancia en Na...C es 3,078(3) Å para **17** y 2,745(2) Å en el caso de **31** (Figura 2.35).

Figura 2.35. Empaquetamiento cristalino del compuesto: a) **17**. b) **31**.

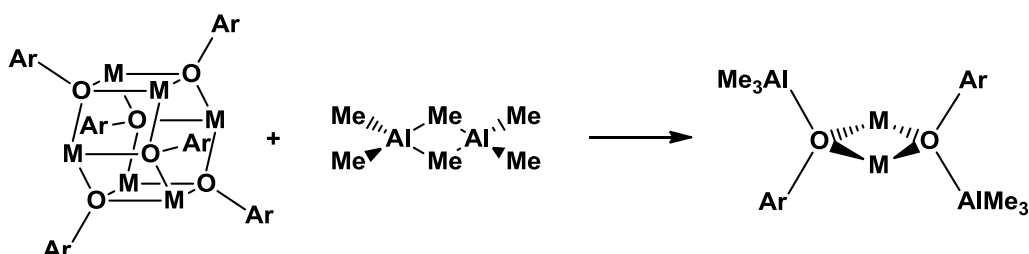


Los compuestos **23** y **24** contienen el ligando 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido que presenta un requerimiento estérico muy superior al del ligando 2,6-dimetoxifenóxido y este efecto se traduce en una influencia decisiva en la disposición estructural. Así pues, **23** y **24** son compuestos heterobimetálicos MAI ($M = \text{Li}, \text{Na}$) en disolución. Las moléculas se agrupan en estado sólido generando unidades M_2Al_2 a través de interacciones $\text{Al}-\text{Me}\cdots\text{M}$. El alto impedimento estérico del ligando arilóxido impide que aumente la nuclearidad, al contrario de lo observado para **16-18** y **31** donde los sustituyentes son menos voluminosos y los aluminatos obtenidos presentan una mayor nuclearidad.

Cabe señalar que en todos los derivados del tipo $[\text{Al}(\text{Me}_3)(\text{OAr})]_n$ aislados, los grupos AlMe_3 presentan muy poco impedimento estérico. Desde un punto de vista estructural podría describirse como si la unidad M_nO_n actuara de transportadora de grupos AlMe_3 , por lo que cabe esperar que sean compuestos muy reactivos. Además en todos ellos parece como si el precursor de aluminio $[\text{AlMe}_3]_2$ se hubiera fragmentado en dos unidades AlMe_3 por la presencia de especies O-dadoras, como son los grupos arilóxido, de modo

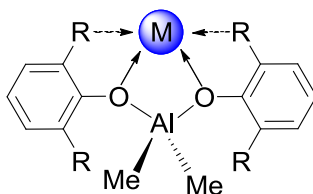
análogo a lo descrito frecuentemente en la química de los éteres (Esquema 2.13).^{19,194,195}

Esquema 2.13. Fragmentación de $[\text{AlMe}_3]_2$ por la presencia de especies O-dadoras.



Finalmente, en cuanto a los compuestos $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ generados a partir del precursor de aluminio del tipo $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$, se obtuvieron las estructuras en estado sólido de **19**, **20** y **21**, con el ligando 2,6-dimetoxifenóxido y los compuestos **27** y **28**, con el ligando 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido. El análisis de estas estructuras nos ha permitido observar un efecto muy llamativo. Los compuestos **19**, **20** y **21** presentan una unidad central asimétrica isoestructural (Figura 2.36). Además, esta misma situación se da también en los derivados **27** y **28** y se encuentra, asimismo en **1** y **7**.

Figura 2.36. Unidad asimétrica isoestructural de los derivados **19**, **20** y **21**.



Los grupos arilóxido se unen al átomo de aluminio favoreciendo su saturación coordinativa y generando el fragmento $\{\text{AlMe}_2(2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2\}^-$ (compuestos **19-21**) y el análogo $\{\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2\}^-$

(derivados **27** y **28**). Este anión actúa como una pinza de anclaje que fija la posición de los cationes de los metales alcalinos a la estructura a través del enlace con los átomos de oxígeno de los grupos arilóxido (Figura 2.36, Tabla 2.37). En los compuestos **19-21**, esta disposición estructural se ve reforzada por la interacción con los grupos metóxido, ayudando a estabilizar la esfera de coordinación de dichos metales alcalinos y está de acuerdo con el concepto bien establecido en la química de los derivados heterobimetálicos de enlace ancla o enlace auxiliar.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ Los fragmentos aniónicos $\{\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2\}^-$ y $\{\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2\}^-$ también están presentes en los compuestos **1** y **7** respectivamente, aunque en este caso en lugar de fijar el catión de un metal alcalino, fijan el catión $\{\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}^+$. En las estructuras de los compuestos **27** y **28** (Tabla 2.37), la esfera de coordinación de los metales alcalinos se estabiliza por la interacción π con los grupos fenilo, en lugar de los grupos metóxido que estabilizaban los compuestos **19-21**. Si bien, el hecho de que el ligando arilóxido de los compuestos **27** y **28** sea tan voluminoso y tenga sistemas π que interaccionan con el metal alcalino conduce a la formación de derivados heterobimetálicos, mientras que **19** y **20** son tetrametálicos y **21** es un polímero de coordinación.

Tabla 2.37. Unidades asimétricas $[X\{AlMe_2(OAr)_2\}]$.

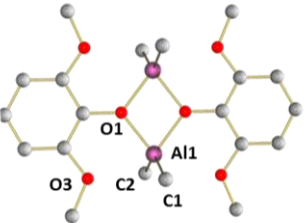
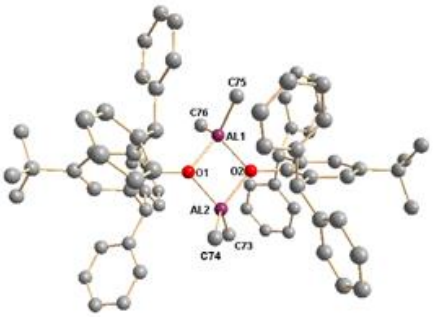
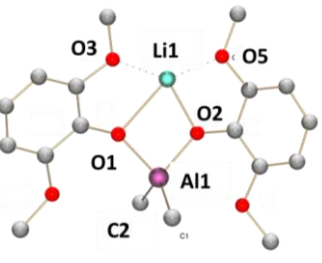
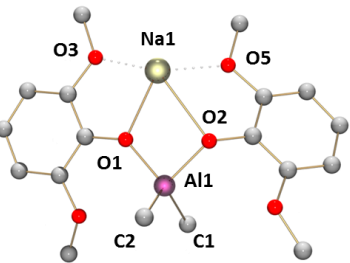
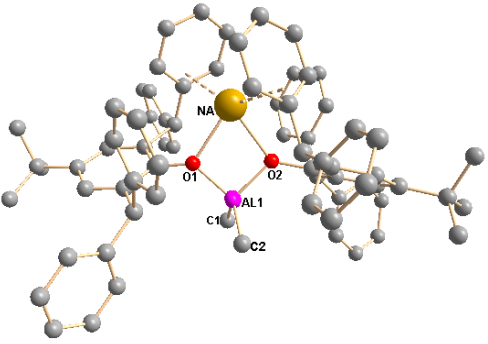
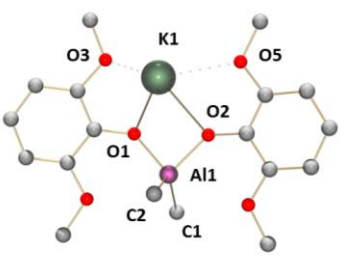
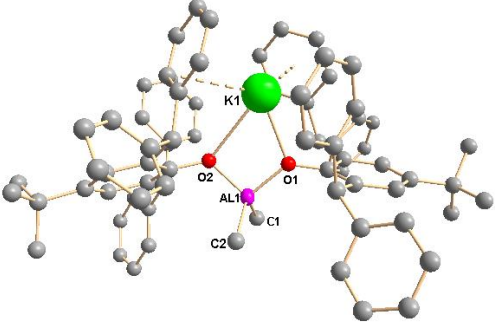
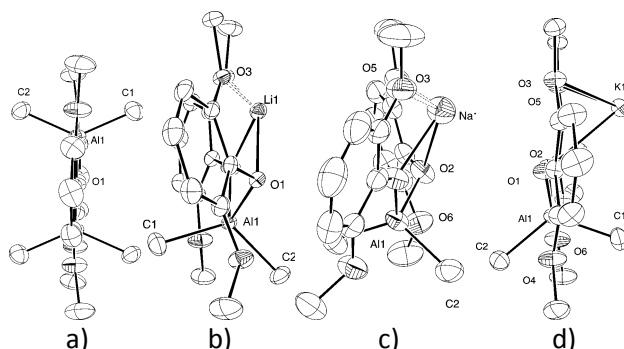
| OAr X | 2,6-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ O | 2,6-(CHPh) ₂ -4- ^t Bu-C ₆ H ₂ O |
|-------------------------|---|--|
| AlMe₂ |  <p>(1)</p> |  <p>(7)</p> |
| Li |  <p>(19)</p> | |
| Na |  <p>(20)</p> |  <p>(27)</p> |
| K |  <p>(21)</p> |  <p>(28)</p> |

Figura 2.37. Diagrama ORTEP de a) **1**, b) unidad asimétrica de **19**, c) unidad asimétrica de **20**, d) unidad asimétrica de **21**.



Las distancias y los ángulos de enlace en el fragmento aniónico $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ para los compuestos **19-21** son muy similares ($d_{\text{Al-O}}$ en el intervalo 1,798(2)-1,852(1) Å; $d_{\text{C-O}}$ en el intervalo 1,314(4)-1,359(2) Å; ángulo O-Al-O en el intervalo 86,39(13)-89,06(10)°). Este comportamiento estructural refleja el escaso impacto de la naturaleza del metal alcalino en los parámetros de enlace del fragmento $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$. El principal cambio entre las tres estructuras es la modificación del ángulo diedro entre los grupos fenilo y el núcleo central AlO_2 , que se produce para acomodar los diferentes tamaños del ión alcalino, como podemos ver en la figura 2.37. Por el contrario, en el compuesto **1**, donde este fragmento $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ está enlazado al catión $\{\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}^+$, la $d_{\text{Al-O}}$ es mayor (1,890(2)-1,898(2) Å) y el ángulo O-Al-O es menor (76,58(9)°).

De igual modo, en los compuestos **27** y **28** las distancias y los ángulos de enlace en el fragmento aniónico $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ son muy similares ($d_{\text{Al-O}}$ en el intervalo 1,7941(17)-1,805(3) Å; $d_{\text{C-O}}$ en el intervalo 1,355(5)-1,366(3) Å; ángulos O-Al-O 97,08(8) y 92,83(16)°, respectivamente). Mientras que al igual que sucedía para el ligando 2,6-dimetoxifenóxido, en el compuesto

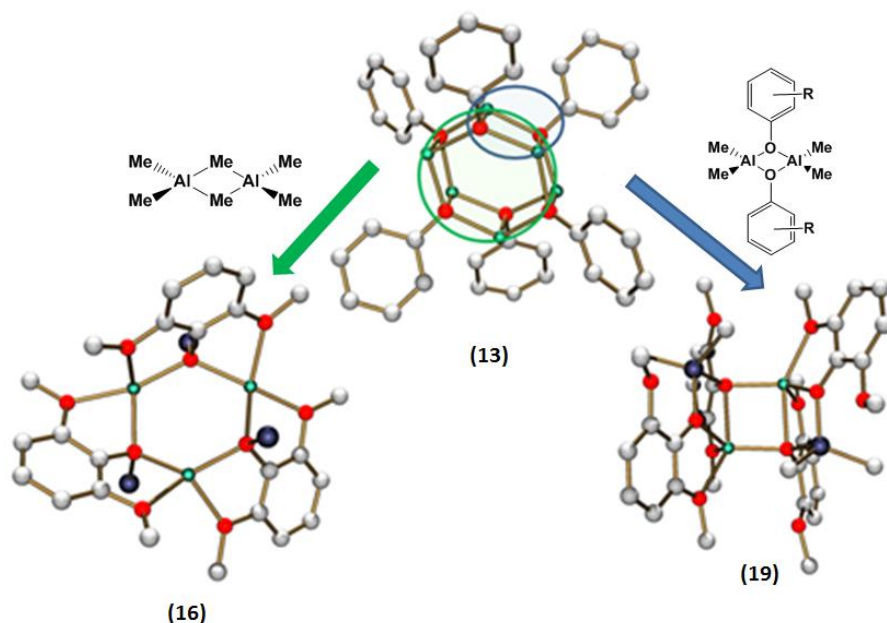
homometálico **7**, la $d_{\text{Al-O}}$ es mayor (1,867(4)-1,879(4) Å) y el ángulo O-Al-O es menor (76,58(9)°).

A la vista de este comportamiento estructural general, cabe resaltar la solidez del fragmento $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ que se forma con parámetros estructurales muy similares incluso cuando se emplean ligandos arilóxido de distinta naturaleza y que es capaz de enlazar fuertemente cationes de metales alcalinos con tamaños muy diferentes como son el litio y el potasio.

En una visión de conjunto de las especies obtenidas con el ligando 2,6-dimetoxifenóxido (**16-21**) se observa una gran preferencia por la formación de derivados con un núcleo central del tipo M_2O_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), atrapado por fragmentos alquilo de aluminio (AlMe_2 o AlMe_3), de modo que en estado sólido todos estos compuestos, excepto el derivado **16**, presentan esta unidad. Sin embargo, aunque el derivado **16** en estado sólido presenta una estructura hexametálica con un núcleo Li_3O_3 , en disolución, los estudios indican que la nuclearidad corresponde a una especie tetrametálica Li_2O_2 .

La formación de estos derivados aluminato constituye un ejemplo de reacción de ataque de un ácido de Lewis (un derivado de aluminio, $[\text{AlMe}_3]_2$ o **1**) sobre la caja hexametálica hexagonal del compuesto arilóxido del metal alcalino que se utiliza como producto de partida. En este ataque, se produciría la generación de un derivado hexanuclear si tiene lugar la fragmentación por la mitad de la caja, mientras que si la fragmentación es lateral, los derivados formados serían tetrametálicos, como se muestra en la figura 2.38 para el caso del átomo de litio.

Figura 2.38. Fragmentación de la caja hexametálica **13**.



Sin embargo, contrasta que mientras en la generación de **16** se rompen interacciones Li-O entre capas hexagonales, que corresponden a las distancias Li-O más largas, en la formación del resto de compuestos se observa la ruptura de interacciones M-O dentro de las capas hexagonales, que corresponden a las distancias M-O más cortas, generando, en este caso, estructuras cuadradas. Para conocer cuál puede ser el origen de este comportamiento, se han realizado cálculos teóricos que muestran que, aspectos relacionados con la disminución o no de la simetría dependiendo del tipo de ataque químico ($[\text{AlMe}_3]_2$ o $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$) son responsables de la cristalización de una estructura con un núcleo hexagonal o con uno cuadrado.¹⁹⁹

III. REACTIVIDAD Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS COMPUESTOS HOMO Y HETEROMETÁLICOS DE ALUMINIO.

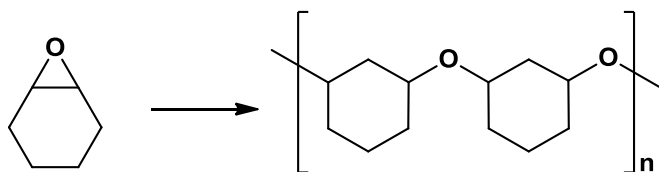
1. Introducción.

Como se ha comentado en la introducción de esta Memoria, los derivados alcóxido y arilóxido de aluminio han sido utilizados como catalizadores en muchos procesos de interés industrial. Entre ellos, conviene mencionar las reacciones de polimerización de monómeros polares.^{32,200,201}

El interés por los monómeros funcionalizados cíclicos ha crecido exponencialmente en las tres últimas décadas, puesto que buena parte de los plásticos biodegradables se obtienen a partir de este tipo de monómeros mediante procesos de polimerización por apertura de anillo (ROP).^{55,116,202-208}

Uno de estos monómeros cíclicos es el óxido de ciclohexeno, el cual se polimeriza generando poli(óxido de ciclohexeno) (PCHO) (Esquema 3.1), que se emplea industrialmente, por ejemplo, en la producción de resinas epoxídicas utilizadas para la fabricación de sistemas electrónicos, pinturas anticorrosivas o adhesivos.²⁰⁹

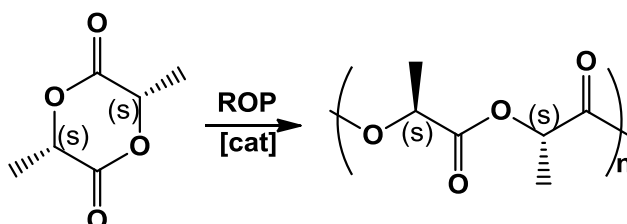
Esquema 3.1. Proceso ROP de óxido de ciclohexeno obteniendo PCHO.



Otro monómero cíclico de gran interés es la lactida, que se polimeriza generando polilactida (Esquema 3.2). Las polilactidas presentan la ventaja de ser biocompatibles y biodegradables. Es decir, se descomponen mediante la

acción de agentes biológicos. Por ello, son muy interesantes para una amplia variedad de aplicaciones como termoplásticos, films o fibras. Además, debido a su biocompatibilidad, se utilizan en el campo de la medicina, por ejemplo, en implantes temporales, clavos y tornillos sanitarios, hilo de sutura o transporte de fármacos.^{202,210,211}

Esquema 3.2. Proceso ROP de L-lactida, obteniéndose polilactida isotáctica.



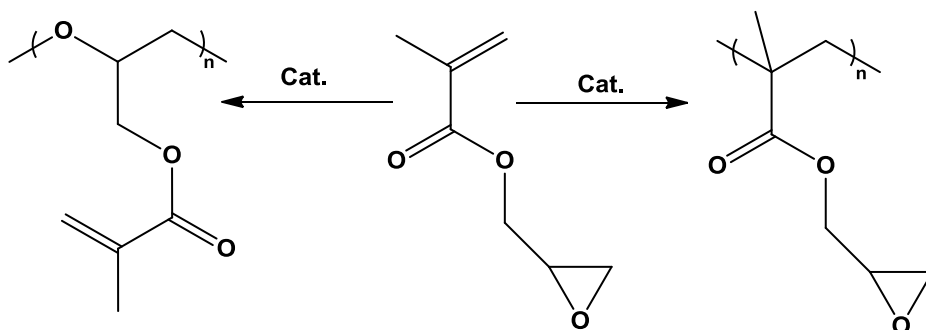
Otro tipo de monómeros funcionalizados que resultan de gran interés industrialmente, para la fabricación de polímeros, son los acrilatos. Así, el polimetilmetacrilato (PMMA) compite en cuanto a aplicaciones con otros polímeros como el policarbonato, pero destaca frente a estos otros plásticos transparentes por su alta resistencia mecánica, resistencia a los arañazos, alto módulo de Young y por ser uno de los termoplásticos más duros, que además no se desmenuza al romperse.²¹² Por estas cualidades es utilizado en la industria del automóvil,²¹³ iluminación,²¹⁴ cosméticos,²¹⁵ construcción²¹⁶ y óptica,^{217,218} entre muchas otras. En medicina se utiliza la resina de PMMA para la fabricación de prótesis óseas y dentales²¹⁹ y como aditivo en polvo en la formulación de muchas de las pastillas que se administran por vía oral.²¹²

En la bibliografía se han descrito polimerizaciones aniónicas de alquilmetacrilatos empleando una combinación de *terc*-butillitio y bis(2,6-di-*terc*-butilfenoxi)metilaluminio en tolueno a baja temperatura que permiten un

alto control de la estereoregularidad.^{220,221} Asimismo se ha mostrado también que el uso de compuestos éster enolato de litio como iniciadores genera PMMA isotáctico con polidispersidades altas, mientras que empleando éster enolaluminato de litio se obtiene PMMA sindiotáctico con polidispersidades mucho más estrechas.^{64,222}

Otro monómero funcionalizado que resulta muy interesante para generar materiales poliméricos es el glicidil metacrilato (GMA), ya que posee dos grupos reactivos, uno es un grupo vinilo y el otro es un grupo oxirano. La polimerización selectiva de los grupos vinilo producirá poliglicidil metacrilato lineal (PGMA) con grupos oxirano colgantes, los cuales pueden ser modificados posteriormente. La polimerización por apertura de anillo de los grupos oxirano permitiría la formación de poliéteres con sustituyentes vinilo colgantes, los cuales son precursores prometedores para la obtención de materiales termoestables (Esquema 3.3).

Esquema 3.3. Polimerización por el grupo vinilo (izquierda) o por el oxirano (derecha).



En el caso del poliglicidil metacrilato lineal, los grupos oxirano se pueden hacer reaccionar posteriormente, funcionalizando el polímero con las características deseadas, pudiéndose así usar como relleno de columnas de cromatografía líquida,^{223,224} en revestimientos, resinas de matriz, adhesivos,²²⁵

como portador de fármacos o genes,²²⁶⁻²²⁸ en biosensores²²⁹ o como estabilizante e inmovilizador de enzimas.²³⁰ En el caso del poliéter obtenido por ROP, el uso más frecuente es como polímero fotocurable con características óptimas para dispositivos electrónicos.^{231,232}

La polimerización del GMA a través de los grupos vinilo es un proceso que actualmente se encuentra optimizado. Sin embargo, el proceso de ROP del grupo oxirano no es tan habitual, por lo que a nivel de investigación resulta interesante su estudio.

Nuestro grupo de investigación tiene experiencia en reacciones de polimerización de algunos de estos monómeros. Estudios previos realizados con óxido de ciclohexeno, utilizando como catalizadores compuestos arilóxido de aluminio, han permitido la obtención de polímeros con elevados pesos moleculares y bajas polidispersidades.¹¹⁶ Por ello, resultaba de interés profundizar en el estudio de este tipo de compuestos como catalizadores de polimerización de óxido de ciclohexeno. También tenemos experiencia en la polimerización de lactidas utilizando como catalizadores derivados de metales alcalinos²³³ o alcalinotérreos.²³⁴ Además, en la bibliografía se han utilizado frecuentemente compuestos de aluminio como catalizadores para la preparación de polilactidas.^{235,236} Por estas razones nos planteamos estudiar la actividad de algunos de los compuestos sintetizados y descritos en los capítulos anteriores en la polimerización de óxido de ciclohexeno y L-lactida.

Por otro lado, ya hemos mencionado que se puede obtener PMMA con buenas polidispersidades empleando compuestos de aluminio y de litio, cuyo efecto cooperativo permite la formación de la especie catalíticamente activa. Por ello, otro de nuestros objetivos se centró en el estudio de la polimerización aniónica de metilmetacrilato usando como especies catalíticamente activas los

derivados heterometálicos de metales alcalinos y aluminio de estructura bien definida y baja nuclearidad preparados.

Además, hemos extendido nuestro interés a la polimerización de glicidil metacrilato (GMA). En este monómero, la presencia de dos grupos funcionales distintos, un grupo oxirano y un grupo acrilato, nos permitirá estudiar si es posible lograr la polimerización selectiva de sólo uno ellos y cuál es mecanismo de polimerización más favorecido para cada tipo de compuesto estudiado.

Se ha llevado a cabo un abanico muy amplio de pruebas preliminares, tipo test, de la actividad de cada uno de los tipos de compuestos sintetizados en ensayos de polimerización de los monómeros. Los datos que se describen a continuación corresponden a aquellas pruebas en las que se han obtenido mejores resultados. A partir de los resultados obtenidos se pueden deducir las conclusiones que se describen más adelante en este capítulo.

2. Polimerización de CHO.

Se han utilizado como catalizadores para el proceso ROP de CHO los compuestos con ligandos arilóxido que contienen grupos electroattractores (CF_3) en posiciones *meta*:- $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$, $\{[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]\}$ y $\{[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]\}$, preparados anteriormente en nuestro grupo de investigación.¹¹⁶ Los resultados de estos estudios se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de ROP de CHO de los estudios con compuestos descritos con anterioridad.¹¹⁶ Ar = 3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$.

| Compuesto ^a | Rto (%) | M _n (g/mol) | M _w /M _n ^e |
|--|-----------------|------------------------|---|
| $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ | 75 ^b | 53851 | 1,8 |
| $\{[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2[\text{AlMe}(\text{OAr})_2]\}$ | 83 ^c | 36048 | 1,8 |
| $\{[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2[\text{AlMe}(\text{OAr})_2]_2\}$ | 95 ^d | 45045 | 1,7 |

^a Condiciones de polimerización: t = 30 min, proporción cat./CHO = 1/2000.

^b 36,0 μmol de cat. ^c 19,0 μmol de cat. ^d 13,3 μmol de cat. ^e Determinado por GPC.

Por otro lado, se ha estudiado la actividad catalítica de los compuestos homometálicos **1**, **2**, **5**, **7**, **8**, **9** y $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$. El análisis de los resultados obtenidos con estos compuestos seleccionados nos permitirá conocer la influencia de los ligandos arilóxido y cloruro en su actividad catalítica. Se ha observado que todos eran activos salvo **9**, y los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados de ROP de CHO con **1**, **2**, **5**, **7**, **8** y $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$.

| Compuesto ^a | Rendimiento (%) | M_n calc. ^b (g/mol) | M_n ^b (g/mol) | M_w/M_n ^b |
|---|-----------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 61 | 119730 | 41511 | 2,85 |
| 2 | 50 | 98140 | 40796 | 2,11 |
| 5 | 46 | 90289 | 63756 | 2,28 |
| 7 | 56 | 109917 | 43003 | 2,41 |
| 8 | 61 | 119730 | 30315 | 2,37 |
| $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ | 50 | 98140 | 53564 | 2,19 |

^a Condiciones de polimerización: t = 30 min, 47,57 μmol cat., proporción cat./CHO = 1/2000. ^b M_n calc = M_m (CHO) x Rendimiento x ([CHO]/[cat.]).

^c Determinado por GPC.

A la vista de los resultados, podemos concluir que nuestros compuestos son activos en reacciones de polimerización ROP de CHO, obteniéndose buenos rendimientos y altos pesos moleculares, siendo los compuestos con sustituyentes en *orto*- los más activos. La influencia del ligando cloruro es menos consistente y aunque entre los complejos con el ligando arilóxido $\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}$ es más activo el derivado **8**, que contiene ligandos cloruro, sucede lo contrario para los compuestos con el ligando $\{2,6-(\text{MeO})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}\}$ donde **2** es menos activo.

En todos los casos, las polidispersidades son ligeramente elevadas, siendo la más baja la obtenida con **2**. El peso molecular más parecido al teórico se corresponde con el observado para el compuesto **5**, y en el resto de los casos es mucho menor. Este efecto puede explicarse considerando que se polimerizan dos cadenas por centro metálico o que se producen reacciones de transferencia de cadena que implican la finalización anticipada del crecimiento de la cadena.²³⁷

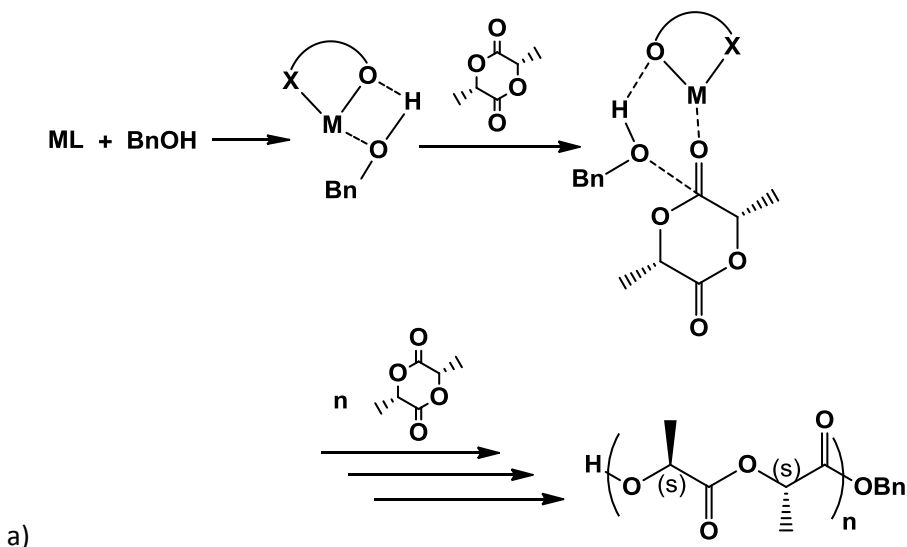
Los compuestos **8** y **1** son los más activos, pero la polidispersidad es mejor en el caso de **8**, por lo que se ha comparado el comportamiento del derivado **8** con el compuesto más activo de los preparados previamente en nuestro grupo de investigación, $\{[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]\}$ (Tabla 3.1). Las condiciones de polimerización elegidas han sido las descritas en la tabla 3.1: $t = 30$ min, $13,3 \mu\text{mol cat.}$, proporción $\text{cat./CHO} = 1/2000$, bajo las cuales, para el compuesto **8**, se ha obtenido un rendimiento del 20 % ($M_n \text{ calc} = 38370 \text{ g/mol}$, $M_n = 36287 \text{ g/mol}$ y $M_w/M_n = 3,03$). Así pues, la presencia de sustituyentes electroattractores (CF_3) en las posiciones *meta*- del anillo arilóxido (Tabla 3.1) genera un centro más activo, con mayor peso molecular y mejor polidispersidad que el compuesto con sustituyentes electrodonadores voluminosos.

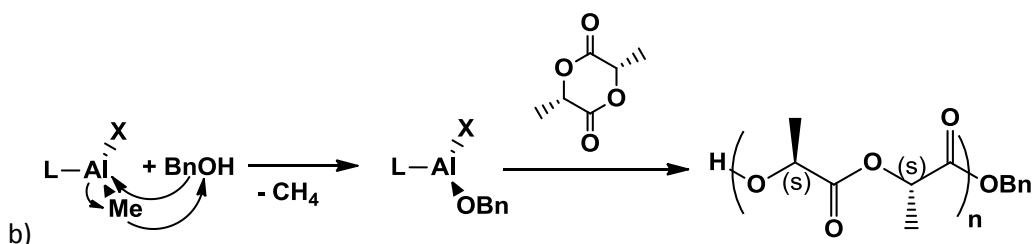
3. Polimerización de L-lactida.

La L-lactida posee dos centros estereogénicos donde los grupos metilo se encuentran hacia el mismo lado, con configuraciones S en los carbonos estereogénicos. A partir de este monómero sólo se pueden obtener polímeros isotácticos, donde todos los centros estereogénicos tienen la misma configuración.

En bibliografía es conocido que el uso de un iniciador de tipo alcohol en polimerizaciones ROP de ésteres cíclicos mejora la velocidad y el control de la polimerización.^{233,234,238,239} Cuando se emplea iniciador se puede hablar de dos tipos de mecanismos de polimerización, uno de ellos es monómero activado^{233,234,240-242} y el otro coordinación-inserción.^{238,243,244}

Esquema 3.4. Polimerización de L-lactida utilizando BnOH como iniciador: a) Monómero activado. b) Coordinación-inserción.





La diferencia entre ambos mecanismos radica en que en el primero el complejo metálico activa el monómero para que el iniciador (alcohol bencílico) pueda abrir el éster cíclico, mientras que en el mecanismo de coordinación-insertión el primer paso implica la reacción entre el catalizador y el iniciador (Esquema 3.4.).

En nuestros estudios hemos analizado también la influencia del iniciador, por lo que se han llevado a cabo experiencias tanto con alcohol bencílico como sin él.

Se han realizado estudios de ROP de L-lactida con los compuestos heterometálicos **19**, **20** y **21**, pero han mostrado baja actividad catalítica en este tipo de polimerización. Sin embargo, los resultados utilizando como catalizadores los compuestos homometálicos de aluminio han sido buenos. Por ello, han sido analizados los derivados homometálicos **1**, **2**, **5**, **7** y **9**, y se ha completado el estudio con los compuestos preparados anteriormente en nuestro grupo de investigación:¹¹⁶ $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ y $\{[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2[\text{AlMe}(\text{OAr})_2]\}$ (Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃).

Como se muestran en la tabla 3.3, los resultados indican que todos los compuestos homometálicos de aluminio estudiados son activos como catalizadores. La conversión es alta después de hora y media o de 5 horas, según cada caso.

Tabla 3.3. Resultados de la polimerización ROP de L-lactida. Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃.

| Compuesto | [M ₀]/[cat] -BnOH | t (h) | Conv. (%) | M _n calc. ^b (g/mol) | M _n ^c (g/mol) | M _w /M _n ^c |
|---|----------------------------------|----------|--------------|--|--|---|
| [AlMe ₂ (OAr)] ₂ | 100-0 | 19 | 10 | - | - | - |
| [AlMe ₂ (OAr)] ₂ | 100-1 | 5 | 92 | 13356 | 17498 | 1,18 |
| {[AlMe ₂ (OAr)] ₂ [AlMe(OAr) ₂]} | 100-0 | 5 | 13 | - | - | - |
| {[AlMe ₂ (OAr)] ₂ [AlMe(OAr) ₂]} | 100-1 | 5 | 92 | 13356 | 14790 | 1,19 |
| 1 | 100-0 | 5 | 86 | 12537 | 15252 | 2,42 |
| 1 | 100-1 | 1,5 | 87 | 12636 | 15996 | 1,36 |
| 2 | 100-1 | 5 | 74 | 10764 | 11573 | 1,14 |
| 5 | 100-1 | 5 | 78 | - | - | - |
| 7 | 100-1 | 5 | 89 | - | - | - |
| 9 | 100-0 | 5 | 96 | 13977 | 13868 | 2,06 |
| 9 | 100-1 | 1,5 | 84 | 12204 | 15265 | 1,32 |

^a Condiciones de la polimerización: 35μmol cat. , [cat]:[BnOH]:[L-LA] 1:1:100, T = 120 °C. ^b M_n calc = Mm (L-LA) x Conversión x ([L-LA]/[cat]) + Mm (BnOH). ^c Obtenido por GPC en THF y corregido con un factor de 0,58.^{245,246}

Cuando los sustituyentes del grupo arilo son los grupos metóxido observamos que las conversiones son mejores cuando están en *orto*-. En cuanto a la polidispersidad el mejor valor se obtiene para el derivado clorometilo **2**. En el caso de los compuestos di- o trinucleares con sustituyentes trifluorometilo en el anillo, en presencia de alcohol bencílico como iniciador, se obtienen altas conversiones y polímeros con muy bajas polidispersidades.

Sin embargo, el compuesto que muestra mayor actividad es **9**. Es muy activo incluso sin iniciador, si bien, con iniciador se obtiene una polidispersidad mejor. La mayor actividad del compuesto **9** puede deberse a que es mononuclear, presenta poco impedimento estérico y además muestra un entorno para el aluminio pseudo-pentacoordinado. Con frecuencia se ha

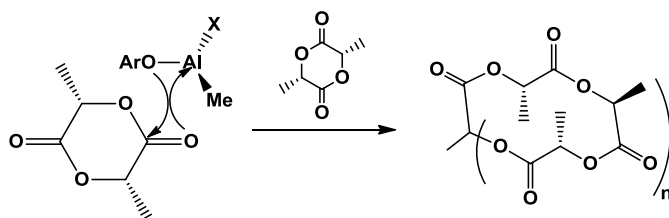
observado que la presencia de centros pentacoordinados de aluminio conduce a una mayor acidez en derivados moleculares.^{116,236}

En casi todos los casos, se obtiene un polímero con un valor de M_n superior al calculado teóricamente (Tabla 3.3). Este efecto se atribuye a procesos de transesterificación intermolecular, donde dos cadenas de polímero se pueden unir, generando cadenas de mayores pesos moleculares y terminando así el proceso de polimerización.

Además se observa que la utilización del iniciador ejerce una influencia importante y en todos los casos se obtienen polímeros con mejores polidispersidades. Para conocer a través de qué mecanismo tiene lugar la polimerización, se ha llevado a cabo la reacción de un equivalente del derivado de aluminio con un equivalente de alcohol bencílico y se ha estudiado la evolución de la reacción por ^1H -RMN. Para todos los compuestos estudiados, se observa la aparición de metano y la disminución o desaparición de la señal de los grupos metilo unidos al átomo de aluminio. Por tanto, estos estudios indican que las polimerizaciones siguen un mecanismo de coordinación-inserción.

Para las polimerizaciones sin alcohol bencílico, se puede también proponer un mecanismo de coordinación-inserción sobre el enlace Al-OAr. En estos casos se ha descrito en la bibliografía que se forman polímeros cíclicos (Esquema 3.5).^{243,244}

Esquema 3.5. Polimerización de L-lactida sin utilizar BnOH como iniciador.



4. Polimerización de metilmetacrilato (MMA).

Estos estudios han sido realizados con derivados heterometálicos de aluminio y metales alcalinos. Inicialmente se han llevado a cabo una serie de pruebas tipo test. Teniendo en cuenta los resultados de estas pruebas, hemos realizado el estudio de la actividad catalítica en procesos de polimerización de MMA con los compuestos que se recogen en la tabla 3.4.

Las reacciones se han llevado a cabo a nivel preparativo y a escala de tubo de RMN. Las experiencias en tubo de RMN se han realizado con el objetivo de estudiar el posible comportamiento de polimerización viva que puede esperarse para este tipo de compuestos.

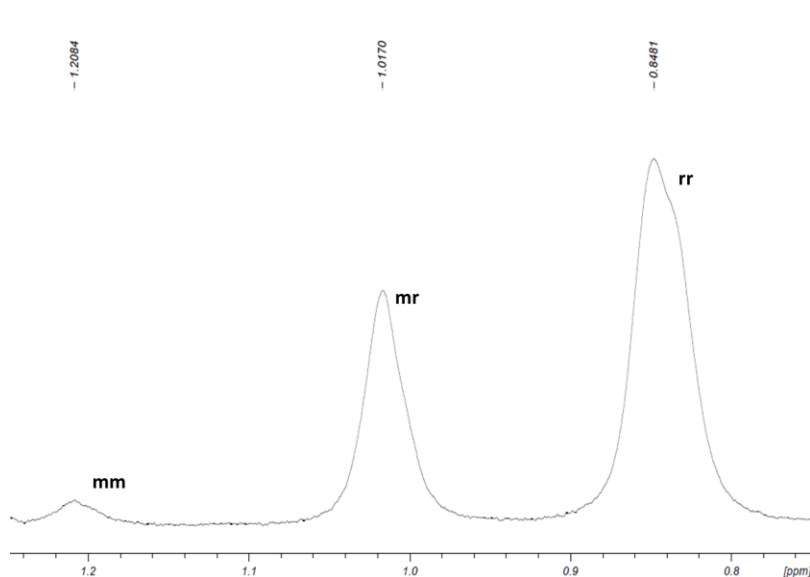
Tabla 3.4. Catalizadores estudiados para la polimerización de MMA.

| Catalizador | R | Al _n M _n | AlMe _n |
|-------------|---|---------------------------------|-------------------|
| 16 | 2,6-MeO | Al ₃ Li ₃ | AlMe ₃ |
| 19 | 2,6-MeO | Al ₂ Li ₂ | AlMe ₂ |
| 23 | 2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- ^t Bu | AlLi | AlMe ₃ |
| 25 | 2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- ^t Bu | AlK | AlMe ₃ |
| 26 | 2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- ^t Bu | AlLi | AlMe ₂ |
| 28 | 2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- ^t Bu | AlK | AlMe ₂ |

En los ensayos realizados, la tacticidad del polímero final obtenido ha sido calculada haciendo uso de la espectroscopia de ¹H-RMN,^{34,35} pues el monómero presenta tres señales características que corresponden al grupo metóxido (OCH₃), metileno (CH₂) y metilo (CH₃), siendo esta última quien orienta más acerca de la configuración del polímero. Las señales correspondientes al grupo metilo aparecen a desplazamientos químicos

diferentes (1,21 ppm (mm), 1,02 ppm (mr), 0,84 ppm (rr) en CDCl_3) según cual sea la distribución de los grupos sustituyentes que le rodean (Figura 3.1). Mediante una relación de los valores de las integrales se puede conocer la proporción de polimetilmetacrilato isotáctico (mm), atáctico (mr) o sindiotáctico (rr) que conforman al polímero.

Figura 3.1. Tacticidad en el espectro de ^1H -RMN de MMA en CDCl_3 .



En las tablas 3.5 y 3.6 se recogen los resultados obtenidos de los ensayos a escala preparativa, a distintas condiciones de reacción, para los compuestos con el ligando 2,6-dimetoxifenóxido: **16** (hexanuclear Al_3Li_3 y con la unidad AlMe_3) y **19** (tetranuclear Al_2Li_2 y con la unidad AlMe_2).

Tabla 3.5. Polimerización de metilmetacrilato con el compuesto **16**.

| Exp | Relación cat/mon | Rto (%) | M _n ^c | M _w ^c | M _w /M _n ^c | [mm] (%) ^d | [mr] (%) ^d | [rr] (%) ^d | Disolv | t |
|-----|-------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------|----|
| 1 | 1/6,7 | 85,1 | 35136 | 56356 | 1,60 | 16,6 | 47,7 | 35,7 | - | 3h |
| 2 | 1/16,7 | 20,0 | 36249 | 55531 | 1,53 | 12,6 | 51,9 | 35,5 | - | 3h |
| 3 | 1/33,3 | 7,3 | 35463 | 53859 | 1,52 | 13,2 | 52,6 | 34,2 | - | 3h |
| 4 | 1/10 ^b | 10,0 | - | - | - | 16,3 | 38,4 | 45,3 | Tol | 8h |
| 5 | 1/20 ^b | 1,0 | - | - | - | 8,8 | 33,7 | 57,5 | Tol | 8h |
| 6 | 1/6,7 | 99,9 | 37168 | 68381 | 1,84 | 3,8 | 31,5 | 64,7 | Tol | 1d |
| 7 | 1/10 | 86,8 | - | - | - | 3,6 | 31,2 | 65,2 | Tol | 1d |
| 8 | 1/16,7 | 40,7 | 16449 | 22609 | 1,37 | 17,2 | 48,1 | 34,7 | Tol | 1d |
| 9 | 1/10 | 99,9 | - | - | - | 2,9 | 31,0 | 66,1 | Tol | 3d |
| 10 | 1/16,7 | 99,9 | 32805 | 55651 | 1,70 | 18,1 | 50,8 | 31,1 | - | 3d |
| 11 | 1/33,3 | 99,9 | 37659 | 68406 | 1,82 | 14,1 | 54,2 | 31,7 | - | 3d |

^aCondiciones de polimerización: 0,06 mmol de **16** en metilmetacrilato a temperatura ambiente. ^bA 0 °C. ^cDeterminados por GPC. ^dDeterminados por ¹H-RMN en CDCl₃.

Tabla 3.6. Polimerización de metilmetacrilato con el compuesto **19**.

| Relación cat/mon ^a | Conv. (%) | M _n ^c | M _w ^c | M _w /M _n ^c | [mm] (%) ^d | [mr] (%) ^d | [rr] (%) ^d | Disolv. | T |
|-------------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|-------|
| 1/25 ^b | 4,7 | - | - | - | 5,1 | 28,1 | 66,8 | - | 1día |
| 1/50 ^b | 4,8 | 442692 | 519246 | 1,17 | 2,9 | 29,8 | 67,3 | - | 1día |
| 1/25 | 3,7 | - | - | - | 3,4 | 28,4 | 68,2 | Tol. | 3días |
| 1/25 | 85,7 | - | - | - | 6,1 | 37,7 | 56,2 | - | 3días |
| 1/50 | 25,6 | 641901 | 698404 | 1,09 | 4,0 | 33,0 | 63,0 | - | 3días |

^aCondiciones de polimerización: 0,06 mmol de **19** en metilmetacrilato a temperatura ambiente. ^bCon 1 equivalente de Al(C₆F₅)₃. ^cDeterminados por GPC. ^dDeterminados por ¹H-RMN en CDCl₃.

A la luz de los resultados obtenidos a escala preparativa, se puede confirmar que **16** es un catalizador más activo que **19**. Si bien en ambos casos

la polimerización transcurre lentamente, se alcanza el 99,9 % de conversión al cabo de tres días si se emplea el compuesto **16**.

Cuando se utiliza **16** como catalizador, el grado de conversión disminuye al bajar la temperatura a 0 °C y al aumentar la relación de monómero con respecto al catalizador (Experiencias 4 y 5, Tabla 3.5). Usando una proporción catalizador/monómero 1:10 en tolueno, se logra la formación de PMMA mayoritariamente sindiotáctico con un porcentaje de conversión elevado (Experiencias 7 y 9, Tabla 3.5). Sin embargo, se observa un aumento de polímero heterotáctico en la polimerización sin disolvente o al aumentar la relación de monómeros respecto al catalizador (Experiencias 1-3 y 10-11, Tabla 3.5).

Cuando se utiliza **19** como catalizador, los pesos moleculares son elevados, llegando incluso a valores cercanos a 700000, y las polidispersidades son bajas. En este caso además se observa que se obtienen polímeros sindiotácticos, mejorando la conversión cuando la polimerización se lleva a cabo sin tolueno.

Se han realizado ensayos con una relación 1:1 monómero/catalizador a escala de tubo de RMN. En estas experiencias se ha observado de nuevo que el compuesto **16** reacciona más rápidamente que **19**. Sin embargo en el caso del PMMA generado empleando **19**, aparece en el RMN del polímero una señal interesante a desplazamientos a mayores valores de ppm (1,30 ppm en C₆D₆) que la señal correspondiente al polímero isotáctico (1,23 ppm en C₆D₆). Esta señal parece indicar la formación de un polímero altamente ordenado.

Por otra parte, se ha analizado si la polimerización es viva mediante estudios de ¹H-RMN en tubo con **16**. En estos ensayos, la adición de un segundo equivalente de monómero ha mostrado que la polimerización viva no tiene lugar.

En cuanto a los ensayos realizados con los catalizadores heterobimetálicos con el ligando $\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}$ que contiene sustituyentes voluminosos en el anillo arilóxido, los resultados se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Polimerización de metilmetacrilato con los compuestos **23**, **25**, **26** y **28**.

| Catalizador ^a | Relación cat/mon | Rto (%) | [mm] (%) ^b | [mr] (%) ^b | [rr] (%) ^b | Disolv. | t |
|--------------------------|------------------|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|-------|
| 23 | 1/100 | 0,83 | 2,70 | 32,61 | 64,69 | Tolueno | 1 día |
| 25 | 1/100 | 0 | - | - | - | Tolueno | 1 día |
| 26 | 1/100 | 2,67 | 3,09 | 30,31 | 66,60 | Tolueno | 1 día |
| 28 | 1/100 | 0 | - | - | - | Tolueno | 1 día |

^aCondiciones de polimerización: 0,06 mmol de catalizador en 0,5 mL de tolueno a temperatura ambiente. ^bDeterminados por ¹H-RMN en CDCl₃.

Se observa que en las condiciones de reacción ensayadas, sólo los compuestos de litio, **23** y **26** muestran actividad, que es siempre muy baja. Sin embargo, en este caso el compuesto que contiene la unidad AlMe₂ (**26**) es más activo que el que contiene la unidad AlMe₃ (**23**). Este comportamiento es el contrario al observado cuando los sustituyentes del ligando arilóxido son OMe. Los polímeros obtenidos en todos los casos son ligeramente sindiotácticos, con poca proporción de isotacticidad.

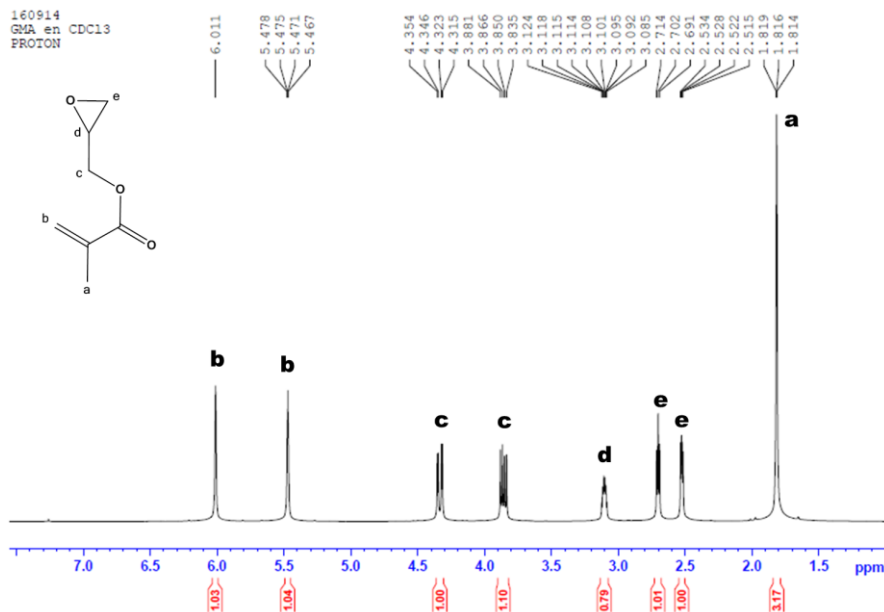
En este apartado cabe señalar que se esperaba que los derivados heterometálicos fueran más activos en este tipo de polimerización cuanto menor fuese su nuclearidad. Sin embargo, en los derivados estudiados, los compuestos **23**, **25**, **26** y **28** que son heterobimetálicos en disolución, son menos activos que **16** y **19**, los cuales poseen una mayor nuclearidad. En el intervalo de nuclearidades de los compuestos estudiados, esta característica no resulta ser el factor determinante en la actividad de estos derivados, sino

que la naturaleza de los sustituyentes en los ligandos posee una mayor influencia.

5. Polimerización de GMA.

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, el monómero GMA posee dos grupos reactivos por los que se puede polimerizar, un grupo vinilo y un grupo oxirano. La formación de un tipo de polímero u otro se puede establecer por espectroscopia IR y de ^1H -RMN. Así, si se analiza el espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 del GMA (Figura 3.2) se observan las señales *d* y *e* que corresponden a los protones del grupo oxirano las cuales sirven de referencia. Cuando la polimerización ocurre a través del grupo vinilo, estas señales no se modifican. Sin embargo, si se produce el proceso ROP del oxirano, estas señales desaparecen.

Figura 3.2. Espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 del GMA.

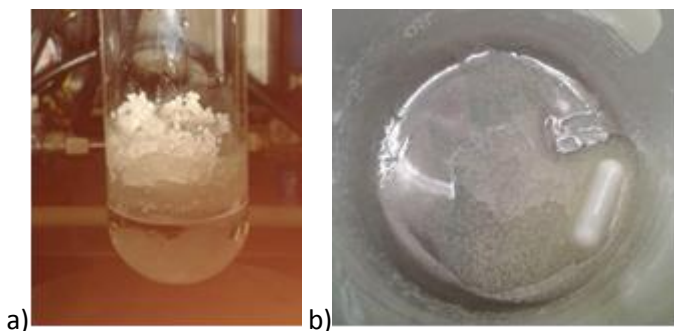


Por espectroscopia IR también se pueden diferenciar muy bien, pues en el caso del PGMA lineal aparece una señal hacia 1730 cm^{-1} para el grupo éster

del acrilato, otra en torno a 1149 cm^{-1} para el grupo éter y otra cercana a 906 cm^{-1} para el grupo oxirano. Sin embargo, si se obtiene el poliéter aparece una señal a 1720 cm^{-1} para el grupo éster del acrilato y otra a 1640 cm^{-1} para el doble enlace del grupo vinilo.²⁴⁷

Finalmente, otra forma posible de distinguir ambos tipos de polímeros es a simple vista, pues como se muestra en la figura 3.3, el PGMA lineal es un polímero blanco esponjoso, mientras que el poliéter es un polímero transparente y pegajoso.

Figura 3.3. a) PGMA lineal en tolueno. b) Poliéter obtenido recién filtrado.

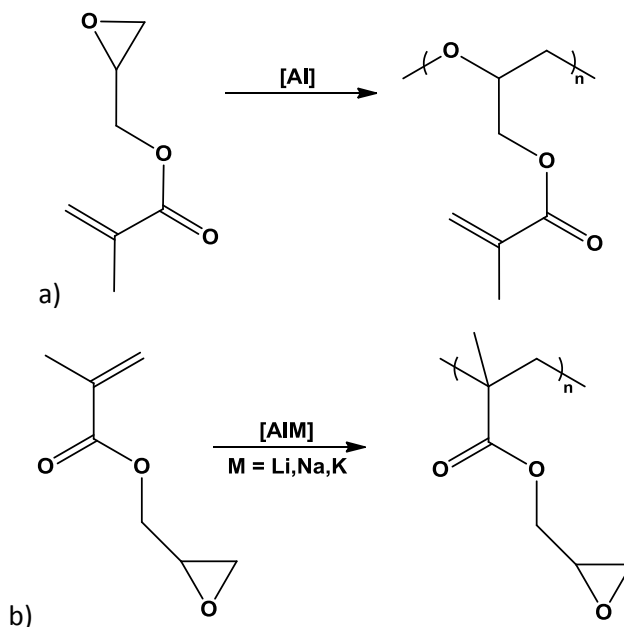


Se han llevado a cabo las pruebas de polimerización del GMA con los compuestos homometálicos de aluminio **1**, **7** y **8** y con los compuestos heterometálicos **16**, **19** y **20**.

En el caso de los compuestos homometálicos de aluminio se genera, al cabo de dos días calentando a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, un polímero con aspecto del poliéter, indicativo de que se ha producido la polimerización selectiva de apertura del anillo del grupo oxirano (Esquema 3.6.a). El espectro de ^1H -RMN muestra la desaparición completa de las señales a 3,10, 2,70 y 2,52 ppm del grupo oxirano y en el IR aparecen las señales del grupo éster a 1719 cm^{-1} y del doble enlace del grupo vinilo a 1637 cm^{-1} .

Sin embargo, en el caso de los compuestos heterometálicos se genera, al cabo de dos días calentando a 100 °C, un polímero con aspecto de PGMA lineal, indicativo de que se ha producido la polimerización selectiva de los grupos vinilo (Esquema 3.6.b). El espectro de ^1H -RMN muestra las señales a 3,10, 2,70 y 2,52 ppm del oxirano y en el IR aparecen las señales del grupo éster en el rango de 1729-1735 cm^{-1} , del grupo éter a 1149 cm^{-1} y del grupo oxirano a 906 cm^{-1} .

Esquema 3.6. Polimerización de GMA: a) con compuestos homometálicos como catalizadores. b) con compuestos heterometálicos como catalizadores.



Una vez realizadas estas pruebas y considerando que el polímero de mayor interés se obtiene con los compuestos homometálicos de aluminio, para obtener más información sobre el proceso, se ha llevado a cabo el estudio en tubo de RMN de los compuestos **1** y **7** con GMA en proporción 1:1 en CDCl_3 a temperatura ambiente. Se ha observado que con **7** se produce la polimerización muy rápidamente, mientras que con **1** tras una semana se ha

polimerizado muy poca proporción. Por esta razón se ha decidiso realizar un estudio más detallado con ensayos de polimerización a distintas condiciones para los compuestos **7** y **8**. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.8.

En la tabla podemos observar que el compuesto **8** es más activo que **7**. Con el compuesto **7**, los polímeros obtenidos presentan polidispersidades más bajas, lo cual está acorde con que el proceso de polimerización sea más lento. Sin embargo, con el compuesto **8** se mejora notablemente la polidispersidad en las muestras más diluidas (Experiencias 7 y 9, Tabla 3.8), puesto que las cadenas están menos impedidas y las reacciones secundarias menos favorecidas.^{235,248}

Tabla 3.8. Resultados de ROP de GMA.

| Exp. | Compuesto ^a | Relación mon-cat | Conv. (%) | t (min) | M _n calc. ^b (g/mol) | M _n ^b (g/mol) | M _w /M _n ^b |
|------|------------------------|------------------|-----------|---------|---|-------------------------------------|---|
| 1 | 7 | 500-1 | 6 | 40 | 4253 | 13769 | 1,84 |
| 2 | 7 | 300-1 | 24 | 20 | 10212 | 19026 | 1,53 |
| 3 | 7 | 100-1 | 72 | 10 | 10235 | 14470 | 1,71 |
| 4 | 7 | 100-1 | 77 | 30 | 10946 | 14942 | 1,66 |
| 5 | 7 | 100-0,5 | 51 | 30 | 14539 | 21202 | 1,81 |
| 6 | 7 | 100-0,25 | 13 | 80 | 7402 | 12123 | 1,44 |
| 7 | 8^c | 500-1 | 79 | 60 | 55996 | 30365 | 1,97 |
| 8 | 8 | 500-1 | 76 | 40 | 53870 | 33122 | 2,24 |
| 9 | 8^c | 300-1 | 83 | 40 | 35315 | 20079 | 1,77 |
| 10 | 8 | 300-1 | 85 | 20 | 36166 | 24248 | 2,75 |
| 11 | 8 | 100-1 | 90 | 10 | 12794 | 13978 | 2,75 |
| 12 | 8 | 100-0,5 | 86 | 30 | 24517 | 18438 | 2,08 |
| 13 | 8 | 100-0,25 | 83 | 80 | 47258 | 23264 | 2,08 |

^aCondiciones de polimerización: 27,86 µmol cat., 1,9 mL tolueno, T amb.

^bDeterminado por GPC. ^c3,8 mL tolueno.

En algunas experiencias se obtiene un polímero con un valor de M_n superior al calculado teóricamente (Experiencias 1-6 y 11, Tabla 3.8). Como se ha observado para el caso de los polímeros obtenidos en el caso de la L-lactida, este efecto puede deberse de nuevo a que se producen procesos de transesterificación intermolecular.

En este punto cabe señalar que en la bibliografía no aparece ningún caso en el que el proceso de polimerización por apertura de anillo del glicidil metacrilato se produzca a temperatura ambiente y sin iniciador en tan sólo 10 minutos, como se observa en las condiciones recogidas en la tabla 3.8. Por ello, destacamos que los compuestos **7** y **8** son los mejores catalizadores descritos hasta el momento para la polimerización por apertura de anillo del glicidil metacrilato y han sido objeto de la presentación de una patente [P201500768].

A la vista de todos los resultados de polimerización obtenidos podemos concluir que los compuestos homometálicos de aluminio son catalizadores muy eficaces en procesos ROP, pues son activos en la polimerización de CHO, L-lactida y GMA (por el grupo oxirano). Sin embargo, los compuestos heterometálicos de aluminio y metales alcalinos son activos para la polimerización de acrilatos como el MMA o el GMA (por el grupo vinilo), pero son muy poco activos para los procesos de ROP de monómeros funcionalizados cíclicos. Esto puede ser atribuido a que ambas polimerizaciones transcurren a través de mecanismos diferentes. Así pues, para el MMA, se ha descrito que compuestos heterometálicos de aluminio y metales alcalinos pueden catalizar la polimerización a través de un mecanismo aniónico.⁶⁴ Por ello, cabe esperar que la polimerización de acrilatos catalizada por los derivados heterometálicos descritos en este capítulo también tiene lugar a través de un mecanismo aniónico.

6. Estudios preliminares de activación de CO₂.

La concentración de CO₂ en la atmósfera se ha incrementado en los últimos años debido a nuestro estilo de vida, que conlleva una demanda intensiva de energía con sus correspondientes emisiones elevadas de CO₂.²⁴⁹ Con el aumento constante de la población del planeta no hay duda de que las emisiones serán mayores contribuyendo cada vez más al cambio climático. Observando el gran problema que este hecho plantea, el interés de almacenar o reciclar el CO₂ se ha convertido en un objetivo importante de muchos investigadores. Sin embargo, sólo un porcentaje muy bajo de CO₂ es usado para la síntesis química.²⁵⁰ Uno de los primeros estudios que se publicó con respecto a la inserción de CO₂ en un complejo metálico corresponde al grupo del Prof. Aresta.²⁵¹ Esta contribución motivó que muchos investigadores estudiaran la reactividad de CO₂ y su posterior conversión en materiales orgánicos, policarbonatos o ácidos carboxílicos.²⁵²

En nuestro grupo de investigación nos hemos interesado en estudiar reacciones de inserción de CO₂ con nuestros compuestos. Para ello se han hecho estudios a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Sin embargo, en la mayoría de los experimentos realizados se han formado mezclas de compuestos no identificados, excepto en el caso del derivado **16**.

Así pues, cuando se lleva a cabo la reacción, a escala preparativa, del compuesto **16** con CO₂, se observa la formación de una mezcla donde se identifica con claridad el derivado heterometálico de aluminio y litio **19**, el derivado homometálico de aluminio **1**, trimetilaluminio y acetato de litio. Como se indica en el esquema 3.7, el acetato de litio formado ha de provenir de la alquilación del CO₂ por parte del compuesto **16**.

Esquema 3.7. Reacción de CO₂ con el compuesto **16**.

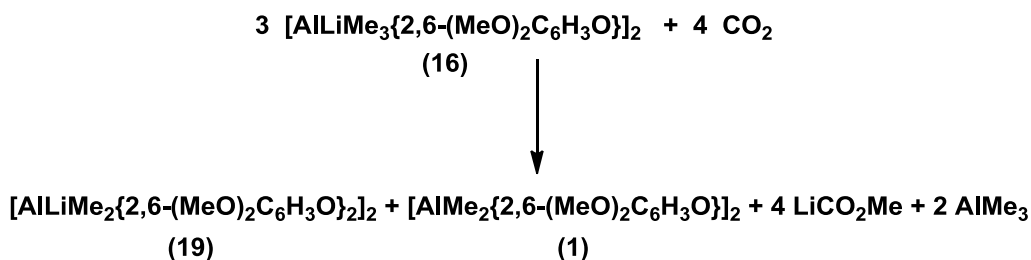
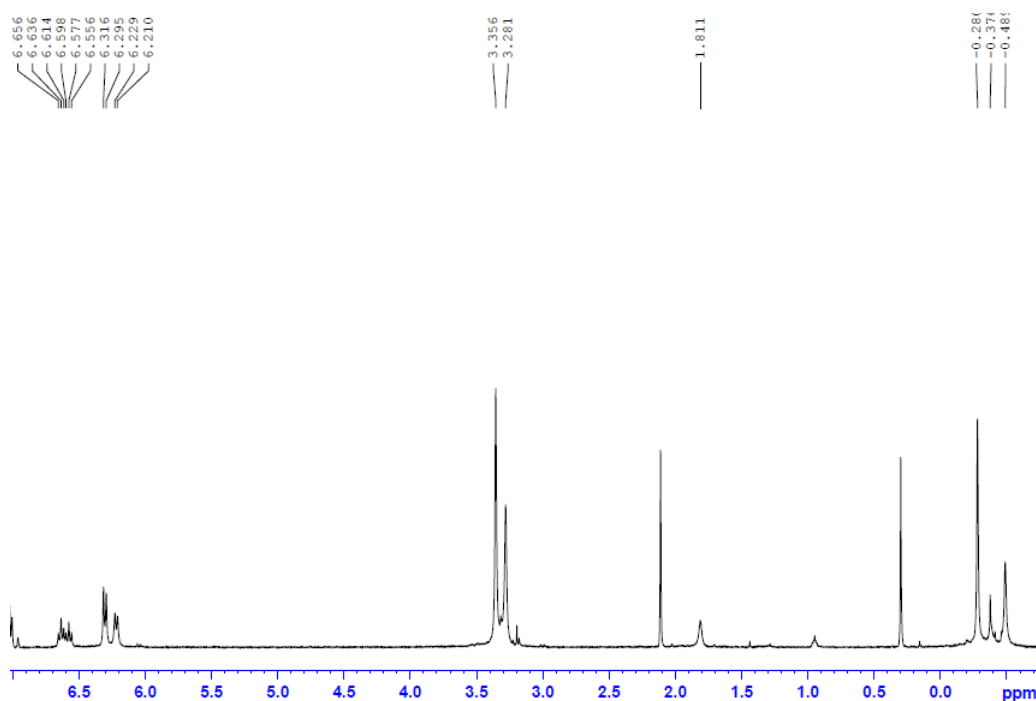


Figura 3.4. Espectro de ¹H-RMN en C₆D₆.



La figura 3.4 muestra el espectro de ¹H-RMN que se obtiene de la mezcla de reacción. En este espectro, la señal a –0,38 ppm se asigna a la presencia de trimetilaluminio, mientras que la señal a 1,8 ppm corresponde con la formación de acetato de litio. Por otro lado, se observan, las señales levemente desplazadas de **19** y de **1**. En el espectro de ¹³C-RMN, aparece una señal a 180,35 ppm que se corresponde con el grupo COO del acetato y otra

señal a 23,88 ppm, que se identifica con el grupo metilo del acetato de litio. El espectro de ^7Li -RMN presenta una señal ancha a 1,32 ppm, debido a las señales del compuesto **19** y del acetato de litio, pues aparecen a valores similares. Además el compuesto **19** se ha caracterizado por difracción de Rayos X, pues parte cristaliza en la muestra.

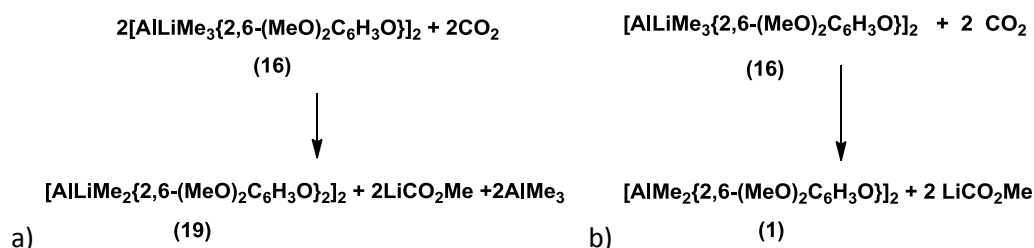
Como se ha comentado en el capítulo 2, el compuesto **16** es hexametálico en estado sólido y en disolución tetrametálico. Cuando a este compuesto se le hace reaccionar con especies dadoras como 2,6-dimetoxifenol, THF o N,N-diisopropilbenzamida se transforma rápidamente en el compuesto **19**. La reacción de **16** con CO_2 responde al mismo parámetro de reactividad, ya que se forma **19** como un producto de reacción. En estas reacciones, cuando se produce la transformación de **16** en **19**, se ha de quedar libre un fragmento AlLiMe_4 . Por tanto podemos considerar que el CO_2 reaccionaría con este AlLiMe_4 generado *in situ*, formándose un enlace C-C para dar lugar al acetato de litio al tiempo que se libera trimetilaluminio (Esquema 3.8.a).

A la vista de esta propuesta, se ha realizado una prueba a escala preparativa haciendo reaccionar LiMe y AlMe_3 en proporción 1:1 en tolueno (que debe conducir a la formación de AlLiMe_4) y se ha hecho borbotear CO_2 sobre esta mezcla de reacción. Sin embargo, en el espectro de ^1H -RMN en C_6D_6 no aparecen las señales que se asignan a acetato de litio o trimetilaluminio observándose la presencia de resonancias de un producto que no ha podido ser identificado. Este resultado nos permite concluir que en el comportamiento observado en nuestra reacción debe ejercer una influencia decisiva la naturaleza del derivado **16**.

Por otra parte, la formación del compuesto **1** implica que la reacción frente al CO_2 puede transcurrir por dos caminos distintos. La vía que daría

lugar a la formación de **1** implicaría la generación de LiMe, el cual reaccionaría con CO₂ para dar LiCO₂Me (Esquema 3.8.b). Una reacción similar a ésta ha sido descrita para el compuesto [AlMe(BHT)₂] (BHT = 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol) que activa selectivamente fragmentos carbonilo para su posterior alquilación con LiMe, como se ha comentado en la introducción de esta Memoria.⁸⁷

Esquema 3.8.



Como resultado final, cabe resaltar que se ha conseguido la reducción de CO₂ a acetato de litio, que es un reactivo importante en la obtención de otros productos de gran consumo. El acetato de litio es usado, por ejemplo, para sintetizar nanopartículas de LiFePO₄ que se utilizan para la obtención de electrodos de alta densidad energética,²⁵³ en la síntesis de baterías de litio²⁵⁴ o en la producción de biosurfactantes.²⁵⁵

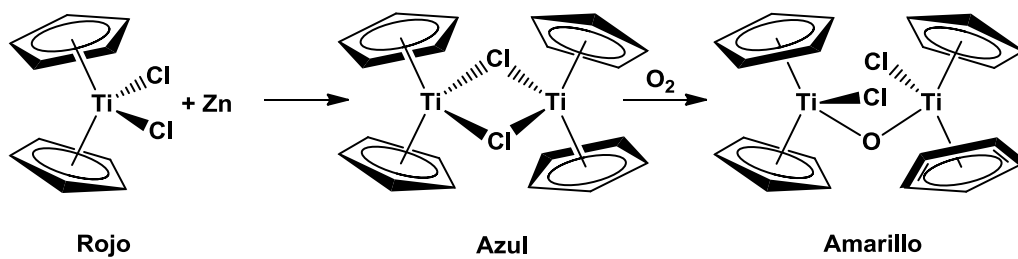
PARTE EXPERIMENTAL.

Parte experimental.

1. Condiciones generales.

Todas las preparaciones y experiencias descritas en esta Memoria han sido realizadas bajo atmósfera inerte de argón tipo U-N45, con un contenido de oxígeno y agua inferior a 3 ppm, suministrado por la empresa Air-Liquide. La manipulación de los reactivos y productos se ha llevado a cabo mediante técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. Los compuestos sintetizados se han almacenado en una caja seca MBraun modelo MB-20-G bajo atmósfera de argón, con un contenido de oxígeno y agua inferior a 0,1 ppm según los analizadores de oxígeno (modelo MB-OX-SE1) y de agua (modelo MB-MO-SE1) propios de la caja seca. En ocasiones, para corroborar la ausencia de O₂ en la caja seca se ha utilizado como indicador un metalloceno de Ti(III) de color azul, que es muy sensible a la presencia de O₂. Su preparación implica la reducción de [TiCp₂Cl₂] con Zn para generar [Ti₂Cp₄(μ-Cl)₂] de color azul, que en presencia de trazas de O₂ se oxida a [Ti₂Cp₄Cl₂(μ-O)] de color amarillo (esquema 1). Los disolventes orgánicos empleados se han secado mediante destilación bajo los agentes desecantes adecuados (sodio para tolueno, amalgama sodio-potasio para hexano, hilo de sodio-benzofenona para tetrahidrofurano y dietiléter) o mediante un sistema de secado de disolventes MBraun modelo MB-SPS. Los disolventes deuterados utilizados en la caracterización por espectroscopia de RMN se han degasificado mediante ciclos de congelación-descongelación-vacío y se han almacenado bajo tamiz molecular de 4 Å previamente activado. En las preparaciones de los compuestos que se recogen en esta Memoria, las temperaturas de -78 °C se consiguen con una mezcla de isopropanol y nieve carbónica y las de -20 °C con un arcón frigorífico.

Esquema 1. Indicador colorimétrico de la presencia de O_2 .



2. Técnicas estructurales y de análisis.

2.1. Análisis elemental.

Los análisis elementales de C e H se han llevado a cabo en la Universidad de Alcalá utilizando un microanalizador modelo Perkin-Elmer 240-C. Las muestras se han preparado en el interior de una caja seca, pesando el producto en cápsulas cilíndricas de estaño bajo atmósfera de argón. Los datos analíticos de los complejos sintetizados aparecen en la descripción de las correspondientes preparaciones. Para los complejos **24** y **27** no fue posible obtener datos analíticos aceptables, por tratarse de productos muy inestables que siempre aparecen con impurezas. Otra serie de compuestos sólo han sido caracterizados espectroscópicamente puesto que se obtienen como mezcla de productos y no es posible su separación. En dichos casos los resultados analíticos no se muestran y para estos productos solo aparece su caracterización espectroscópica.

2.2. Espectroscopia infrarroja.

Los espectros de IR se han obtenido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer IR-FT Spectrum 2000, registrando la zona comprendida entre 4000 y 360 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr.

2.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de RMN se han llevado a cabo en un espectrómetro modelo Bruker Advance 400 (^1H 400 MHz, ^{13}C 100,6 MHz, ^7Li 156 MHz y ^{19}F 376,70 MHz). Los experimentos, salvo otra indicación, se han llevado a cabo a 25 °C. Los desplazamientos químicos (δ) de protón se dan en ppm con respecto a tetrametilsilano (TMS). Como referencia interna se emplea la señal residual del disolvente (7,16 para benceno, 7,26 para cloroformo y 3,58 o 1,72 para THF). Las señales de ^7Li se referencian con respecto a LiCl en D_2O (1 mol L^{-1}). La correcta asignación de las señales se ha llevado a cabo por experimentos de ^1H - ^{13}C -HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation spectroscopy). Los espectros de difusión DOSY-2D (Diffusion Ordered Spectroscopy) se han llevado a cabo a 25 °C. Los valores idóneos de δ y Δ en cada caso se obtienen mediante espectros monodimensionales de difusión (DOSY-1D). Como patrones internos se han empleado tetrametilsilano (TMS), 1-fenilnaftaleno (PhN) y 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno (TPhN).

2.4. Cromatografía por permeación de gel (GPC).

Los experimentos de GPC se han realizado en la Planta Piloto de Química Fina de la Universidad de Alcalá con un equipo modelo Varian HPLC. Todas las muestras se han analizado en THF a temperatura ambiente y el equipo se ha calibrado con muestras patrón de poliestireno. En el caso de las muestras de polilactida, los valores de peso molecular se corrigen empleando un factor de Mark-Houwink de 0,58.

2.5. Cálculos DFT.

Los cálculos computacionales fueron llevados a cabo por el Dr. Manuel Temprado en la Universidad de Alcalá, empleando el programa Gaussian 09.

2.6. Dicroísmo circular (CD).

Medidas de CD fueron llevadas a cabo para el compuesto **20** por el doctor Thais Carmona y el Prof. Francisco Mendicuti en la Universidad de Alcalá, usando un espectropolarímetro JASCO-715. Los espectros registrados fueron tomados con una media de 2 scans a una velocidad de 50 nm/min con un tiempo de respuesta de 0,125 s. La sensibilidad y la resolución fueron fijadas a 20 mdeg y 0,5 nm, respectivamente. Las medidas fueron realizadas en cubetas de cuarzo de 1 cm a 25 °C. La muestra fue medida en tolueno a diferentes concentraciones. Independientemente de cuál fuese la concentración, no se obtuvo ningún espectro para ninguna de las disoluciones, mostrando ausencia de quiralidad en disolución para el compuesto **20**.

2.7. Difracción de Rayos X.

El estudio de las estructuras cristalinas de **1, 2, 4, 5, 7, 9, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 27, 28, 29, 30 y 31** se realizó a 200 K en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD.

En la preparación de cada uno de estos compuestos, tal y como se describe a continuación, se obtienen directamente monocristales válidos para

realizar el estudio de difracción de rayos X. Sólo en el caso de los compuestos **7** y **28** se requieren procesos de cristalización adicionales.

Para llevar a cabo el estudio estructural de la muestra, se extrae una pequeña cantidad de cristales recubiertos por una capa de perfluoropoliéter viscoso (Fomblin [®]Y). Con la ayuda de un microscopio se seleccionó un monocristal adecuado y, soportado en un cryolop[®], se situó inmediatamente en el difractómetro bajo una corriente de N₂ a baja temperatura (200 K). En todos los casos se utilizó como fuente de rayos-X un tubo de molibdeno que proporciona una radiación MoK_α con $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ tras pasar a través de un monocromador de grafito y un colimador.

La resolución de las estructuras cristalinas se llevó a cabo mediante el conjunto de programas WINGX, por métodos directos (SHELXS-97) y refinado por mínimos cuadrados para F^2 . La toma de datos y la resolución de las estructuras fueron realizadas por la doctoranda bajo la supervisión de la Dra. Marta Elena González Mosquera en la Universidad de Alcalá, lo que le ha permitido adquirir el conocimiento necesario para iniciarse en la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. Los datos cristalográficos se resumen en las tablas 1-7.

Tabla 1. Datos cristalográficos de los compuestos **1**, **2** y **4**.

| Dato | 1 | 2 | 4·C ₄ H ₈ O |
|--|--|--|--|
| Fórmula | Al ₂ C ₂₀ H ₃₀ O ₆ | Al ₂ C ₁₈ H ₂₄ O ₆ Cl ₂ | Al ₈ C ₁₂₈ H ₁₅₂ O ₅₆ ·C ₄ H ₈ O |
| Peso molecular | 420,40 | 461,23 | 2874,44 |
| Color/forma | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0,38 x 0,25 x 0,21 | 0,39 x 0,47 x 0,48 | 0,30 x 0,18 x 0,17 |
| Sistema Cristalino | Ortorrómbico | Ortorrómbico | Triclínico |
| Grupo espacial | <i>Pbca</i> | <i>Pbca</i> | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> / <i>b</i> / <i>c</i> (Å) | 15,3154(12)/ 9,5003(8)/ 16,2703(17) | 14,8664(18)/ 9,2518(12)/ 16,6293(16) | 13,937(6)/ 20,331(5)/ 24,657(7) |
| $\alpha/\beta/\gamma$ (°) | 90/90/90 | 90/90/90 | 77,66(3)/88,76(4)/ 89,04(2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2367,3(4) | 2287,2(5) | 6824(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 2 |
| $\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³) | 1,180 | 1,339 | 1,399 |
| μ (mm ⁻¹)/ <i>F</i> (000) | 0,152/896 | 0,390/960 | 0,155/3024 |
| Rango de ϑ , (°) | 3,42-26,60 | 3,52-27,50 | 3,03-18,30 |
| n°. de reflexiones recogidas | 36478 | 15477 | 15236 |
| n°. reflexiones independientes / <i>R</i> _{int} | 2474/0,0979 | 2616/0,0637 | 9114/0,1201 |
| n°. datos/restricc. /params | 2474/0/127 | 2616/0/150 | 9114/0/1115 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)) | 0,0523/0,1421 | 0,0458/0,1192 | 0,0754/0,1490 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (todos los datos) | 0,1009/ 0,1636 | 0,0724/0,1316 | 0,1828/ 0,1947 |
| GOF (en <i>F</i> ²) | 1,036 | 1,144 | 1,013 |
| Diferencia entre pico/agujero (e Å ⁻³) | 0,255/-0,194 | 0,240/-0,288 | 0,428/-0,317 |

$$R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; wR2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; GOF = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$$

Tabla 2. Datos cristalográficos de los compuestos **5**, **6** y **9**.

| Dato | 5 | 7·3C ₇ H ₈ | 9 |
|---|--|---|--|
| Fórmula | Al ₂ C ₂₀ H ₃₀ O ₆ | Al ₂ C ₉₇ H ₁₀₂ O ₂ | AlC ₁₂ H ₂₁ O ₄ S |
| Peso molecular | 420,40 | 1353,80 | 288,33 |
| Color/forma | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0,36 x 0,26 x 0,19 | 0,47 x 0,45 x 0,40 | 0,49 x 0,41 x 0,39 |
| Sistema Cristalino | Triclínico | Monoclínico | Ortorrómbico |
| Grupo espacial | <i>P</i> -1 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>Pbca</i> |
| <i>a</i> / <i>b</i> / <i>c</i> (Å) | 7,523(5)/ 8,425(5)/ 10,195(5) | 21,247(8)/ 15,293(6)/ 25,193(8) | 14,2726(17)/ 12,0903(17)/ 17,953(2) |
| $\alpha/\beta/\gamma$ (°) | 94,167(5)/104,759 (5)/108,325(5) | 90/99,64(3)/90 | 90/90/90 |
| <i>v</i> (Å ³) | 584,9(6) | 8071(5) | 3098,0(7) |
| <i>Z</i> | 1 | 4 | 8 |
| $\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³) | 1,176 | 1,120 | 1,236 |
| μ (mm ⁻¹)/ <i>F</i> (000) | 0,154/218 | 0,085/2932 | 0,269/1232 |
| Rango de ϑ , (°) | 3,04-27,50 | 3,05-25,71 | 3,17-27,50 |
| n°. de reflexiones recogidas | 12166 | 138047 | 23100 |
| n°. reflexiones independientes / <i>R</i> _{int} | 2674/0,4032 | 15320/0,3170 | 3533/0,0907 |
| n°. datos/restricc. /params | 2674/0/128 | 15320/0/904 | 3533/0/163 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0,1739/0,4125 | 0,0977/0,2152 | 0,0475/0,1312 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (todos los datos) | 0,2255/ 0,4830 | 0,1896/ 0,2760 | 0,0981/ 0,1529 |
| GOF (en <i>F</i> ²) | 1,523 | 1,066 | 1,003 |
| Diferencia entre pico/agujero (e Å ⁻³) | 0,903/-1,179 | 0,379/-0,413 | 0,432/-0,495 |

$$R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|; wR2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; GOF = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$$

Tabla 3. Datos cristalográficos de los compuestos **13**, **14** y **16**.

| Dato | 13 | 14 | 16·C ₇ H ₈ |
|---|---|---|---|
| Fórmula | Li ₆ C ₄₈ H ₅₄ O ₁₈ | Na ₆ C ₄₈ H ₅₄ O ₁₈ | Li ₃ Al ₃ C ₃₃ H ₅₄ O ₉ ·C ₇ H ₈ |
| Peso molecular | 960,55 | 1056,85 | 788,66 |
| Color/forma | Blanco/prisma | Incoloro/bloque | Blanco/prisma |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0,42 x 0,33 x 0,19 | 0,49 x 0,48 x 0,46 | 0,43 x 0,41 x 0,37 |
| Sistema Cristalino | Monoclínico | Monoclínico | Monoclínico |
| Grupo espacial | <i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> / <i>b</i> / <i>c</i> (Å) | 12,0342(9)/ 16,4822(27)/ 12,6028(16) | 13,008(3)/ 17,993(3)/ 11,123(2) | 9,8598(13)/ 22,364(3)/ 21,162(5) |
| $\alpha/\beta/\gamma$ (°) | 90/111,6689(13)/ 90 | 90/99,82(2)/90 | 90/99,163(14)/90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2323,1(5) | 2565,2(9) | 4606,6(14) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 4 |
| $\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³) | 1,373 | 1,386 | 1,137 |
| μ (mm ⁻¹)/ <i>F</i> (000) | 0,102/1008,0 | 0,146/1104 | 0,129/1688 |
| Rango de ϑ , (°) | 3,07-27,53 | 3,18-27,52 | 3,05-25,91 |
| n°. de reflexiones recogidas | 52973 | 52268 | 81139 |
| n°. reflexiones independientes / <i>R</i> _{int} | 5337/0,0758 | 5886/0,0894 | 8911/0,0662 |
| n°. datos/restricc. /params | 5337/0/325 | 5886/0/325 | 8911/0/433 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0,0555/0,1258 | 0,0468/0,1139 | 0,0670/0,1644 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (todos los datos) | 0,1007/ 0,1457 | 0,1313/ 0,1474 | 0,1024/ 0,1832 |
| GOF (en <i>F</i> ²) | 1,026 | 0,942 | 1,050 |
| Diferencia entre pico/agujero (e Å ⁻³) | 0,302/-0,238 | 0,266/-0,240 | 0,322/-0,308 |

$$R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; wR2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; GOF = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$$

Tabla 4. Datos cristalográficos de los compuestos **17**, **18** y **19**.

| Dato | 17 | 18 | 19-C ₇ H ₈ |
|--|--|---|--|
| Fórmula | Na ₂ Al ₂ C ₂₂ H ₃₆ O ₆ | K ₂ Al ₂ C ₂₂ H ₃₆ O ₆ | Li ₂ Al ₂ C ₃₆ H ₄₈ O ₁₂ ·C ₇ H ₈ |
| Peso molecular | 496,45 | 528,67 | 832,72 |
| Color/forma | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque | Blanco/prisma |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0,47 x 0,26 x 0,11 | 0,36 x 0,31 x 0,22 | 0,41 x 0,38 x 0,34 |
| Sistema Cristalino | Monoclínico | Ortorrómbico | Ortorrómbico |
| Grupo espacial | <i>P2₁/c</i> | <i>Pbca</i> | <i>Pnca</i> |
| <i>a/b/c</i> (Å) | 8,806(3)/ 13,451(2)/ 11,601(4) | 15,391(6)/ 8,273(3)/ 22,503(5) | 13,6968(12)/ 13,9464(18)/ 24,2111(19) |
| $\alpha/\beta/\gamma$ (°) | 90/103,80(3)/ 90 | 90/90/90 | 90/90/90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1334,4(7) | 2865,5(16) | 4624,8(8) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³) | 1,236 | 1,225 | 1,196 |
| μ (mm ⁻¹)/ <i>F</i> (000) | 0,174/528 | 0,423/1120 | 0,120/1768 |
| Rango de θ , (°) | 3,03-27,52 | 3,21-27,54 | 3,27-27,50 |
| n°. de reflexiones recogidas | 32198 | 50397 | 68740 |
| n°. reflexiones independientes / <i>R</i> _{int} | 3063/0,0624 | 3296/0,1047 | 5314/0,0860 |
| n°. datos/restricc. /params | 3063/0/193 | 3296/0/169 | 5314/0/281 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)) | 0,0425/0,1041 | 0,0396/0,0863 | 0,0559/0,1262 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (todos los datos) | 0,0753/ 0,1178 | 0,0948/ 0,1042 | 0,0957/ 0,1462 |
| GOF (en <i>F</i> ²) | 0,979 | 0,983 | 1,018 |
| Diferencia entre pico/agujero (e Å ⁻³) | 0,288/-0,292 | 0,231/-0,241 | 0,324/-0,266 |

$$R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; wR2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; GOF = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$$

Tabla 5. Datos cristalográficos de los compuestos **20**, **21** y **23**.

| Dato | 20 | 21·C ₄ H ₈ O | 23·2C ₇ H ₈ |
|---|---|--|--|
| Fórmula | Na ₂ Al ₂ C ₃₆ H ₄₈ O ₁₂ | KAlC ₁₈ H ₂₄ O ₆ ·C ₄ H ₈ O | LiAlC ₃₉ H ₃₇ O·2C ₇ H ₈ |
| Peso molecular | 772,68 | 474,56 | 739,75 |
| Color/forma | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0,45 x 0,43 x 0,28 | 0,49 x 0,46 x 0,37 | 0,49 x 0,42 x 0,40 |
| Sistema Cristalino | Ortorrómbico | Monoclínico | Monoclínico |
| Grupo espacial | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> / <i>b</i> / <i>c</i> (Å) | 13,7778(16)/ 14,062(3)/ 10,594(3) | 12,4801(13)/ 7,311(2)/ 25,671(7) | 15,5010(17)/ 10,2555(12)/ 30,557(4) |
| $\alpha/\beta/\gamma$ (°) | 90/90/90 | 90/92,860(17)/90 | 90/98,606(8)/90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2052,4(8) | 2339,5(9) | 4802,9(7) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³) | 1,250 | 1,347 | 0,768 |
| μ (mm ⁻¹)/ <i>F</i> (000) | 0,149/816 | 0,304/1008 | 0,061/1180 |
| Rango de θ , (°) | 3,25-27,51 | 3,18-27,50 | 3,00-26,89 |
| n°. de reflexiones recogidas | 35554 | 42907 | 28722 |
| n°. reflexiones independientes / <i>R</i> _{int} | 4697/0,0470 | 5351/0,0518 | 9454/0,0901 |
| n°. datos/restricc. /params | 4697/0/236 | 5351/0/235 | 9454/0/380 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0,0505/0,1392 | 0,0835/0,2146 | 0,0920/0,2460 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (todos los datos) | 0,0838/ 0,1577 | 0,1083/ 0,2260 | 0,1571/ 0,2682 |
| Parámetro Flack | 0,0(3) | | |
| GOF (en <i>F</i> ²) | 1,032 | 1,103 | 0,935 |
| Diferencia entre pico/agujero (e Å ⁻³) | 0,325/-0,503 | 0,676/-0,767 | 0,584/-0,284 |

$$R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; wR2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; GOF = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$$

Tabla 6. Datos cristalográficos de los compuestos **24**, **27** y **28**.

| Dato | 24·C ₇ H ₈ | 27·C ₇ H ₈ | 28 |
|--|---|---|--|
| Fórmula | NaAlC ₃₉ H ₄₂ O·C ₇ H ₈ | NaAlC ₇₄ H ₇₂ O ₂ ·C ₇ H ₈ | KAlC ₇₄ H ₇₂ O ₂ ·C ₇ H ₈ |
| Peso molecular | 668,77 | 1135,42 | 1151,53 |
| Color/forma | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0,49 x 0,33 x 0,13 | 0,30 x 0,25 x 0,13 | 0,43 x 0,41 x 0,37 |
| Sistema Cristalino | Monoclínico | Monoclínico | Monoclínico |
| Grupo espacial | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> / <i>b</i> / <i>c</i> (Å) | 15,365(5)/ 9,989(3)/ 29,599(11) | 10,356(5)/ 31,152(15)/ 21,128(10) | 14,728(3)/ 24,467(4)/ 18,9575(16) |
| $\alpha/\beta/\gamma$ (°) | 90/103,43(3)/90 | 90/102,94(4)/90 | 90/99,843(10)/90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 4419(2) | 6643(6) | 6730,9(11) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³) | 0,867 | 1,135 | 1,136 |
| μ (mm ⁻¹)/ <i>F</i> (000) | 0,077/1232 | 0,084/2424 | 0,138/2456 |
| Rango de ϑ , (°) | 3,03-18,60 | 3,04-22,91 | 3,15-27,51 |
| n°. de reflexiones recogidas | 9821 | 30133 | 53300 |
| n°. reflexiones independientes / <i>R</i> _{int} | 3310/0,1261 | 9098/0,2020 | 15395/0,0874 |
| n°. datos/restricc. /params | 3310/0/392 | 9098/0/767 | 15395/0/767 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)) | 0,0915/0,2317 | 0,0800/0,1410 | 0,0665/0,1678 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (todos los datos) | 0,1470/ 0,2621 | 0,2282/ 0,1785 | 0,1279/ 0,1964 |
| GOF (en <i>F</i> ²) | 0,965 | 0,958 | 1,032 |
| Diferencia entre pico/agujero (e Å ⁻³) | 0,271/-0,265 | 0,312/-0,227 | 0,777/-0,561 |

$$R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; wR2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; GOF = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$$

Tabla 7. Datos cristalográficos de los compuestos **29**, **30** y **31**.

| Dato | 29 | 30 | 31 |
|--|--|--|--|
| Fórmula | Li ₂ C ₂₈ H ₃₂ O ₆ F ₁₀ | Li ₆ C ₃₆ O ₆ F ₃₀ | Na ₂ Al ₂ C ₁₈ H ₁₈ O ₂ F ₁₀ |
| Peso molecular | 668,42 | 1140,00 | 556,26 |
| Color/forma | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque | Incoloro/bloque |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0,43 x 0,32 x 0,28 | 0,29 x 0,21 x 0,21 | 0,49 x 0,49 x 0,31 |
| Sistema Cristalino | Triclínico | Triclínico | Monoclínico |
| Grupo espacial | <i>P</i> -1 | <i>P</i> -1 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> / <i>b</i> / <i>c</i> (Å) | 7,496(10)/ 10,56(3)/ 10,68(2) | 10,3354(8)/ 10,5148(8)/ 10,5315(12) | 8,7817(15)/ 10,707(3)/ 13,347(2) |
| $\alpha/\beta/\gamma$ (°) | 113,01(14)/ 105,4(2)/ 92,76(15) | 76,213(9)/ 64,459(7)/ 84,340(7) | 90/97,396(14)/90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 739(3) | 1002,90(16) | 1244,5(4) |
| <i>Z</i> | 1 | 1 | 2 |
| $\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³) | 1,502 | 1,888 | 1,485 |
| μ (mm ⁻¹)/ <i>F</i> (000) | 0,143/344 | 0,216/552 | 0,239/560 |
| Rango de ϑ , (°) | 3,01-27,50 | 3,27-27,50 | 3,02-27,50 |
| n°. de reflexiones recogidas | 6162 | 8612 | 9850 |
| n°. reflexiones independientes / <i>R</i> _{int} | 3363/0,0581 | 4585/0,1990 | 2847/0,0356 |
| n°. datos/restricc. /params | 3363/0/208 | 4585/0/352 | 2847/0/190 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)) | 0,0609/0,1426 | 0,0590/0,0742 | 0,0341/0,0880 |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (todos los datos) | 0,1328/ 0,1709 | 0,2999/ 0,1126 | 0,0535/ 0,0995 |
| GOF (en <i>F</i> ²) | 0,890 | 0,942 | 1,020 |
| Diferencia entre pico/agujero (e Å ⁻³) | 0,318/-0,279 | 0,287/-0,312 | 0,289/-0,288 |

$$R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; wR2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; GOF = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$$

3. Productos de partida.

En la tabla 8 se recogen los reactivos y los productos de partida empleados, señalando la casa comercial que los suministra o bien la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación.

Tabla 8. Reactivos de partida.

| Reactivo | Casa comercial/ Referencia | Observaciones |
|---|-------------------------------|------------------------------------|
| Trimetilaluminio | Aldrich | Disolución, 2 M Tolueno |
| Clorodimetilaluminio | Aldrich | Disolución, 1 M Hexano |
| 2,6-Dimetoxifenol | Aldrich | Sólido, 154,16 g/mol, 99 %. |
| 3,5-Dimetoxifenol | Aldrich | Sólido, 154,16 g/mol, 97 %. |
| Pentafluorofenol | Aldrich | Sólido, 184,06 g/mol, ≥99 %. |
| 2,6-Bis(difenilmetil)-4-<i>terc</i>-butilfenol | 128 | Sólido, 482 g/mol. |
| 2,6-Bis(difenilmetil)-4-<i>terc</i>-butilfenóxido de litio | 128 | Sólido, 487,94 g/mol. |
| 2,6-Bis(difenilmetil)-4-<i>terc</i>-butilfenóxido de sodio | 128 | Sólido, 503,99 g/mol. |
| <i>n</i>-Butillitio | Aldrich | Disolución, 1,6 M Hexano. |
| Bencilsodio | 256 | Sólido, 113,99 g/mol. |
| Bencilpotasio | 256 | Sólido, 130,1 g/mol. |
| Bis[pentafluorofenóxido de dimetilaluminio] | 140 | Sólido, 506,29 g/mol. |
| Dimetilsulfóxido | Aldrich | Líquido, 78,13 g/mol, 1,10 g/mL. |
| Óxido de ciclohexeno | Aldrich | Líquido, 98,14 g/mol, 0,970 g/mL. |
| Metilmetacrilato | Aldrich | Líquido, 100,12 g/mol, 0,936 g/mL. |
| Glicidilmetacrilato | Aldrich | Líquido, 142,15 g/mol, 1,042 g/mL. |
| L-Lactida | Aldrich | Sólido, 144,13 g/mol. |
| Dióxido de carbono | | Sólido |
| Metillitio | Aldrich | Líquido, 1,6 M Éter etílico |

4. Descripción de las preparaciones.

4.1. Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**1**).

Sobre una disolución de 1,00 g (6,42 mmol) de 2,6-dimetoxifenol en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añade una disolución de 3,21 mL (6,42 mmol) de AlMe_3 2M en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de una hora de agitación a temperatura ambiente, por calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, temperatura ambiente. Al cabo de un día se observa la formación de cristales del compuesto **1**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 82,3 % (1,11 g, 2,64 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,27 (s, 6H, AlCH_3), 3,38 (s, 6H, OCH_3), 6,24 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, *m*-OAr-*H*), 6,65 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -8,16 (s, AlCH_3), 54,48 (s, OCH_3), 104,84 (s, *m*-Ph), 120,07 (s, *p*-Ph), 134,23 (s, *i*-OAr), 148,26 (s, *o*-OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{Al}_2\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (420,40 g/mol): C, 57,1; H, 7,1. Exp.: C, 57,7; H, 7,4.

4.2. Síntesis de $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**2**).

Sobre una disolución de 0,50 g (3,21 mmol) de 2,6-dimetoxifenol en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 3,20 mL (3,21 mmol) de AlClMe_2 1M. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos y, posteriormente, se deja

alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de dos horas de agitación a temperatura ambiente, por calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. Al cabo de un día se observa la formación de cristales del compuesto **2**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 76,7 % (0,74 g, 1,61 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,16 (s, 2H, AlCH_3), -0,10 (s, 1H, AlCH_3), 3,45 (s, 4H, OCH_3), 3,46 (s, 2H, OCH_3), 6,14 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, *m*-OAr-*H*), 6,60 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -8,66 (s, AlCH_3), 55,06 (s, OCH_3), 105,09 (s, *m*-Ph), 121,45 (s, *p*-Ph), 132,44 (s, *i*-OAr), 147,43 (s, *o*-OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{Al}_2\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Cl}_2$ (461,23 g/mol): C, 46,89; H, 5,20. Exp.: C, 46,78; H, 5,14.

4.3. Síntesis de $[\text{Al}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_3]$ (**3**) y formación de $[\text{Al}(\text{OH})\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_4$ (**4**).

Sobre una disolución de 0,54 mL (1,07 mmol) de AlMe_3 2M en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78 °C, se añade una disolución de 0,50 g (3,21 mmol) de 2,6-dimetoxifenol en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78 °C durante 15 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de 72 horas de agitación a temperatura ambiente se obtiene un sólido blanco que corresponde al compuesto **3**, el cual se filtra y seca a vacío, luego se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 71,0 % (0,37 g, 1,52 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 3,53 (s, 6H, OCH_3), 6,37 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, *m*-OAr-*H*), 6,52 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 56,74 (s, OCH_3),

106,80 (s, *m*-Ph), 115,69 (s, *p*-Ph), 141,13 (s, *i*-OAr), 149,24 (s, *o*-OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{AlC}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_9$ (486,22 g/mol): C, 59,28; H, 5,55. Exp.: C, 58,29; H, 5,57. Llevando a cabo la reacción para formar el compuesto **3**, pero en presencia de trazas de agua en el disolvente de la reacción se observa la formación del compuesto **4**, que se obtiene en forma de cristales. Anal. Calc. (%) para $\text{Al}_4\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{O}_{28}$ (1400,56 g/mol): C, 54,88; H, 5,43. Exp.: C, 54,92; H, 5,62.

4.4. Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**5**).

Sobre una disolución de 1,00 g (6,30 mmol) de 3,5-dimetoxifenol en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78°C , se añade una disolución de 3,15 mL (6,30 mmol) de AlMe_3 2M en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78°C durante 15 minutos formándose un sólido blanco y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de una hora de agitación a temperatura ambiente la disolución incolora se concentra hasta dejar 7 mL de disolución. Al cabo de un día a -20°C se observa la formación de cristales del compuesto **5**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 95,6 % (1,26 g, 3,00 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,20 (s, 6H, AlCH_3), 3,22 (s, 6H, OCH_3), 6,26 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, *o*-OAr-*H*), 6,46 (t, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -9,78 (s, AlCH_3), 54,87 (s, OCH_3), 96,41 (s, *p*-Ph), 97,77 (s, *o*-Ph), 153,62 (s, *i*-OAr), 162,71 (s, *m*-OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{Al}_2\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (420,40 g/mol): C, 57,14; H, 7,14. Exp.: C, 56,43; H, 6,51.

4.5. Caracterización espectroscópica de $[\text{AlClMe}\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (**6**).

Sobre una disolución de 1,00 g (6,30 mmol) de 3,5-dimetoxifenol en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 6,30 mL (6,30 mmol) de AlClMe_2 1M. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos formándose una disolución amarilla y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de dos horas de agitación a temperatura ambiente la disolución se evapora hasta obtener un aceite amarillo. Se ha observado espectroscópicamente que este producto es una mezcla del compuesto **6** con la presencia de $[\text{AlCl}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$, $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**5**) y otras señales que corresponden a productos sin identificar. El rendimiento se obtiene del bruto de reacción, donde el compuesto **6** representa el 92 %. ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-0,53$ (s, 1H, AlCH_3), $-0,28$ (s, 2H, AlCH_3), $3,17$ (s, 6H, OCH_3), $6,30$ (m, 2H, *o*-OAr-H), $6,95$ (s, 1H, *p*-OAr-H). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-12,39$ (s, AlCH_3), $-10,96$ (s, AlCH_3), $55,24$ (s, OCH_3), $99,87$ (s, *p*-Ph), $101,69$ (s, *o*-Ph), $151,06$ (s, *i*-OAr), $162,52$ (s, *m*-OAr).

4.6. Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (**7**).

Sobre una disolución de 0,50 g (1,04 mmol) de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añade una disolución de 0,52 mL (1,04 mmol) de AlMe_3 2M en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos obteniéndose una disolución naranja y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la disolución se evapora

completamente generándose un sólido naranja claro que corresponde al compuesto **7**, el cual se pesa, obteniendo un rendimiento de 97,7 % (0,545 g, 0,51 mmol). Para obtener un monocristal de este compuesto, el experimento se realiza como se describe anteriormente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, la disolución se concentra hasta dejar 4 mL, precipitando un sólido que, por posterior calentamiento suave, se disuelve obteniéndose una disolución naranja la cual se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente y, finalmente, se deja reposar unos días a -20°C . ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-0,66$ (s, 6H, AlCH_3), $0,94$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $6,71$ (s, 2H, CH), $6,98$ - $7,33$ (Ph + *m*-OAr-H). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-5,36$ (s, AlCH_3), $30,96$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $34,27$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $49,66$ (s, CH), $125,70$ - $132,24$ (Ph + *m*-OAr), $134,82$ - $152,85$ (C cuaternarios). Anal. Calc. (%) para $\text{Al}_2\text{C}_{76}\text{H}_{78}\text{O}_2$ (1076,72 g/mol): C, 84,77; H, 7,24. Exp.: C, 84,42; H, 6,56.

4.7. Síntesis de $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**8**).

Sobre una disolución de 0,50 g (1,04 mmol) de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío a -78°C , se añade una disolución de 1,04 mL (1,04 mmol) de AlClMe_2 1M en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78°C durante 15 minutos obteniéndose una disolución naranja y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de media hora de agitación a temperatura ambiente la disolución verde se evapora completamente, precipitando un sólido verde que se identifica como el compuesto **8**, el cual se filtra y seca a vacío, luego se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 79,2 % (0,46 g, 0,82 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-1,42$ (s, 3H, AlCH_3), $0,92$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $6,97$ (s, 2H,

CH), 6,99-7,55 (Ph + *m*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -9,44 (s, AlCH_3), 30,89 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,40 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49,71 (s, CH), 125,70-130,69 (Ph + *m*-OAr), 134,90-151,32 (C cuaternarios). Anal. Calc. (%) para $\text{AlC}_{37}\text{H}_{36}\text{OCl}$ (558,80 g/mol): C, 79,52; H, 6,44. Exp.: C, 78,74; H, 6,07.

4.8. Síntesis de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (9).

Sobre una disolución de 0,50 g (1,19 mmol) del compuesto $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (1) en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y a temperatura ambiente, se añaden 0,17 mL (2,38 mmol) de DMSO. La disolución se deja agitando 2 días y, después, se concentra a la mitad. Al cabo de un día a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la formación de cristales del compuesto 9, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 67,8 % (0,465 g, 1,61 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,23 (s, 6H, AlCH_3), 1,95 (s, 6H, SCH_3), 3,51 (s, 6H, OCH_3), 6,50 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, *m*-OAr-*H*), 6,67 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -8,23 (s, AlCH_3), 37,70 (s, SCH_3), 55,17 (s, OCH_3), 105,75 (s, *m*-Ph), 115,16 (s, *p*-Ph), 141,47 (s, *i*-OAr), 150,21 (s, *o*-OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{AlC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{S}$ (288,33 g/mol): C, 49,94; H, 7,28. Exp.: C, 50,09; H, 6,87.

4.9. Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (10).

En un tubo de RMN provisto de una válvula tipo Young se pesan 20 mg (47,57 μmol) de $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (5) y 6,76 μL (95,15 μmol) de DMSO. Se añade C_6D_6 , se agita y a los 15 minutos se registra el espectro y se

identifica como el compuesto **10**. ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,24 (s, 6H, AlCH_3), 1,57 (s, 6H, SCH_3), 3,47 (s, 6H, OCH_3), 6,23 (t, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, $p\text{-OAr-H}$), 6,43 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, $o\text{-OAr-H}$). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -8,68 (s, AlCH_3), 36,43 (s, SCH_3), 54,83 (s, OCH_3), 91,31 (s, $p\text{-Ph}$), 98,95 (s, $o\text{-Ph}$), 162,45 (s, $i\text{-OAr}$), 163,21 (s, $o\text{-OAr}$).

4.10. Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2(\text{dmsO})]$ (**11**).

En un tubo de RMN provisto de una válvula tipo Young se pesan 20 mg (18,57 μmol) de $[\text{AlMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**7**) y 2,64 μL (37,15 μmol) de DMSO. Se añade C_6D_6 , se agita y a los 15 minutos se registra el espectro y se identifica como el compuesto **11**. ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,15 (s, 6H, AlCH_3), 1,03 (s, 6H, SCH_3), 1,16 (s, 9H, $\text{C(CH}_3)_3$), 6,52 (s, 2H, CH), 6,96-7,35 ($\text{Ph} + m\text{-OAr-H}$). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -7,06 (s, AlCH_3), 31,83 (s, $\text{C(CH}_3)_3$), 34,31 (s, $\text{C(CH}_3)_3$), 37,06 (s, SCH_3), 51,14 (s, CH), 125,70-130,49 ($\text{Ph} + m\text{-OAr}$), 132,50-154,00 (C cuaternarios).

4.11. Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_2(\text{dmsO})]$ (**12**).

En un tubo de RMN provisto de una válvula tipo Young se pesan 29 mg (60,41 μmol) de $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_2]$ y 8,59 μL (0,12 mmol) de DMSO. Se añade C_6D_6 , se agita y a los 15 minutos se registra el espectro y se identifica como el compuesto **12**. ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,32 (s, 6H, AlCH_3), 1,62 (s, 6H, SCH_3). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -9,87 (s, AlCH_3), 37,12 (s, SCH_3), 131,99, 134,38, 136,54, 137,51, 139,96, 142,34 (Ar). ^{19}F -RMN (376,70

MHz, 293K, C₆D₆): -163,46 (dd, 2F, *o*-OAr-F), -167,26 (dd, 2F, *m*-OAr-F), -175,74 (m, 1F, *p*-OAr-F).

4.12. Síntesis de [Li{2,6-(MeO)₂C₆H₃O}}]₆ (**13**).

Sobre una disolución de 0,195 g (1,26 mmol) de 2,6-dimetoxifenol en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78 °C, se añaden 0,78 mL (1,26 mmol) de LiⁿBu. La mezcla de reacción se mantiene a -78 °C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de una hora de agitación, se añade una disolución de 0,195 g (1,26 mmol) de 2,6-dimetoxifenol en 20 mL de tolueno y, posteriormente, por calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. Al cabo de un día se observa la formación de cristales del compuesto **13**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 85,0 % (0,17 g, 1,07 mmol). ¹H-RMN (400 MHz, 293 K, C₆D₆): δ 3,16 (s, 6H, OCH₃), 6,47 (d, 2H, ³J_{HH} = 7 Hz, *m*-OAr-H), 6,55 (t, 1H, ³J_{HH} = 7 Hz, *p*-OAr-H). ¹³C-RMN (100,6 MHz, 293 K, C₆D₆): δ 54,91 (s, OCH₃), 104,85 (s, *p*-OAr-H), 105,16 (s, *m*-OAr-H). ⁷Li-RMN (156 MHz, 293 K, C₆D₆): δ 1,79 (s). Anal. Calc. (%) para Li₆C₄₈H₅₄O₁₈ (960,55 g/mol): C, 60,02; H, 5,62. Exp.: C, 60,47; H, 5,75.

4.13. Síntesis de [Na{2,6-(MeO)₂C₆H₃O}}]₆ (**14**).

Sobre una disolución de 0,37 g (3,21 mmol) de bencilsodio en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78

°C, se añade una disolución 0,50 g (3,21 mmol) de 2,6-dimetoxifenol. La mezcla de reacción se mantiene a -78 °C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de dos horas de agitación y por calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. Al cabo de un día se observa la formación de cristales del compuesto **14**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 53,0 % (0,30 g, 1,70 mmol). ¹H-RMN (400 MHz, 293 K, C₆D₆): δ 3,24 (s, 6H, OCH₃), 6,51 (m, 3H, OAr-H). ¹³C-RMN (100,6 MHz, 293 K, C₆D₆): δ 55,79 (s, OCH₃), 105,92 (s, *p*-OAr), 108,64 (*m*-OAr), 150,36 (s, *o*-OAr), 151,18 (s, *i*-OAr). Anal. Calc. (%) para Na₆C₄₈H₅₄O₁₈ (1056,90 g/mol): C, 54,50; H, 5,11. Exp.: C, 53,81; H, 5,05.

4.14. Síntesis de [K{2,6-(MeO)₂C₆H₃O}}]_n (**15**).

Sobre una disolución de 0,418 g (3,21 mmol) de bencilpotasio en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78 °C, se añade una disolución de 0,50 g (3,21 mmol) de 2,6-dimetoxifenol en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78 °C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de tres horas de agitación se ha formado un sólido blanco que corresponde al compuesto **15**, el cual se filtra y seca a vacío, luego se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 54,0 % (0,33 g, 1,73 mmol). ¹H-RMN (400 MHz, 293 K, C₆D₆): δ 3,13 (s, 6H, OCH₃), 6,41 (m, 3H, OAr-H). ¹³C-RMN (100,6 MHz, 293 K, C₆D₆): δ 54,54 (s, OCH₃), 104,22 (*m*-OAr), 109,38 (s, *p*-OAr), 150,98 (s, OAr). Anal. Calc. (%) para K₈H₉O₃·0,1C₇H₈ (201,47 g/mol): C, 51,87; H, 4,90. Exp.: C, 52,71; H, 4,45.

4.15. Síntesis de $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_3$ (**16**).

Sobre una disolución de 0,50 g (3,21 mmol) de 2,6-dimetoxifenol en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 2,00 mL (3,21 mmol) de Li^nBu . La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de tres horas de agitación la disolución resultante se filtra y el sólido obtenido se lava con 10 mL de hexano. Sobre este sólido se añaden 20 mL de tolueno y después, en un baño frío de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 1,60 mL (3,21 mmol) de AlMe_3 2M. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. La disolución resultante se deja dos días a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, observándose la formación de cristales del compuesto **16**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 57,0 % (0,43 g, 0,62 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-0,67$ (s, 9H, AlCH_3), $3,39$ (s, 6H, OCH_3), $6,28$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, *m*-OAr-*H*), $6,69$ (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, *p*-OAr-*H*). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, Tol- d_8): δ $-0,81$ (s, 9H, AlCH_3), $3,42$ (s, 6H, OCH_3), $6,26$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, *m*-OAr-*H*), $6,64$ (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-8,06$ (s, AlCH_3), $56,22$ (s, OCH_3), $105,94$ (s, *m*-OAr), $120,67$ (s, *p*-OAr), $137,90$ (s, *o*-OAr), $150,30$ (s, *i*-OAr). ^7Li -RMN (156 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $0,45$ (s). Anal. Calc. (%) para $\text{Li}_3\text{Al}_3\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_9$ (696,12 g/mol): C, 60,49; H, 6,49. Exp.: C, 60,81; H, 6,99.

4.16. Caracterización espectroscópica de $[\text{AlNaMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**17**).

Sobre una disolución de 0,28 mL (0,56 mmol) de AlMe_3 2M en 10 mL de tolueno, en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añade una disolución de 0,10 g (0,56 mmol) de $[\text{Na}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (**14**) en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Una vez se alcanza lentamente la temperatura ambiente se observa la formación de un sólido blanco, a partir del cual por calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se filtra y el filtrado se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. La disolución obtenida se conserva a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Al cabo de un día se observa la formación de un producto cristalino, el cual se filtra, se seca a vacío y luego se aísla. Se ha observado espectroscópicamente que este producto es una mezcla del compuesto **17** donde se detecta la presencia de los compuestos **1**, **14** y **20** y señales que deben corresponder a especies sin identificar. El rendimiento se obtiene del bruto de reacción, donde el compuesto **17** representa el 11,3 %. ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-0,58$ (s, 9H, AlCH_3), 3,32 (s, 6H, OCH_3), 6,30 (m, 2H, *m*-OAr-H), 6,56 (m, 1H, *p*-OAr-H). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-10,22$ (s, AlCH_3), 55,64 (s, OCH_3), 105,60 (s, *m*-Ph), 116,46 (s, *p*-Ph).

4.17. Caracterización espectroscópica de $[\text{AlKMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (**18**).

Sobre una disolución de 0,309 g (1,61 mmol) de $[\text{K}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (**15**) en 20 mL de tolueno, en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añade una disolución de 0,80 mL (1,61 mmol) de AlMe_3 2M en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Una vez se alcanza lentamente la temperatura ambiente se observa la formación de un sólido blanco, el cual se disuelve por calentamiento suave añadiendo 25 mL de THF. La disolución obtenida se conserva a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Al cabo de un día se observa la formación de un producto cristalino, el cual se filtra, se seca a vacío y luego se aísla. Se ha observado espectroscópicamente que este producto es una mezcla de los compuestos **18** y **15**. El rendimiento se obtiene del bruto de reacción, donde el compuesto **18** representa el 54,2 %. ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,59 (s, 9H, AlCH_3), 3,34 (s, 6H, OCH_3), 6,10 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,2\text{ Hz}$, *m*-OAr-*H*), 6,30 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,2\text{ Hz}$, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -8,43 (s, AlCH_3), 55,96 (s, OCH_3), 106,01 (s, *m*-Ph), 106,52 (s, *p*-Ph), 129,34 (s, OAr).

4.18. Síntesis de $[\text{AlLiMe}_2\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**19**).

Sobre una disolución de 0,11 g (0,16 mmol) de $[\text{Li}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (**13**) en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añade una disolución de 0,30 g (0,36 mmol) de $[\text{AlMe}_2\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**1**) en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Por calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar

hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. Al cabo de un día se observa la formación de cristales del compuesto **19**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 98,0 % (0,26 g, 0,35 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,50 (s, 3H, AlCH_3), 3,36 (s, 6H, OCH_3), 6,31 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, *m*-OAr-*H*), 6,64 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, *p*-OAr-*H*). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, Tol- d_8): δ -0,68 (s, 3H, AlCH_3), 3,35 (s, 6H, OCH_3), 6,23 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, *m*-OAr-*H*), 6,54 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -10,57 (s, AlCH_3), 55,23 (s, OCH_3), 105,01 (s, *m*-OAr), 117,37 (s, *p*-OAr), 139,07 (s, *o*-OAr), 150,69 (s, *i*-OAr). ^7Li -RMN (156 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 1,32 (s). Anal. Calc. (%) para $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$ (704,40 g/mol): C, 61,33; H, 6,81. Exp.: C, 61,03; H, 6,28.

4.19. Síntesis de $[\text{AlNaMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (**20**).

Sobre una mezcla de 0,10 g (94,62 μmol) de $[\text{Na}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (**14**) y 0,12 g (0,28 mmol) de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**1**) dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78 °C, se añaden 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78 °C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de dos horas de agitación, por calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. Al cabo de un día se observa la formación de cristales del compuesto **20**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 60,0 % (0,13 g, 0,17 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,49 (s, 3H, AlCH_3), 3,40 (s, 6H, OCH_3), 6,29 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, *m*-OAr-*H*), 6,56 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, *p*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -10,34 (s, AlCH_3), 55,97 (s, OCH_3),

105,92 (s, *m*-OAr), 116,33 (s, *p*-OAr), 140,44 (s, *o*-OAr), 150,57 (s, *i*-OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$ (772,58 g/mol): C, 60,30; H, 6,23. Exp.: C, 61,03; H, 6,28.

4.20. Síntesis de $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_n$ (**21**).

Sobre una disolución de 0,42 g (3,21 mmol) de bencilpotasio en 10 mL de tolueno, en un baño frío de -78°C , se añade una disolución de 0,50 g (3,21 mmol) de 2,6-dimetoxifenol en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78°C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de dos horas de agitación se obtiene una suspensión gris. A dicha suspensión, en un baño frío de -78°C , se añade una disolución de 0,68 g (1,61 mmol) de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]$ en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78°C durante 10 minutos. Una vez se alcanza lentamente la temperatura ambiente se observa la formación de un sólido blanco, el cual se disuelve por calentamiento suave añadiendo 25 mL de THF, obteniéndose una disolución amarilla clara. Al cabo de un día se observa la formación de cristales del compuesto **21**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 52,0 % (0,68 g, 1,68 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,50 (s, 3H, AlCH_3), 3,35 (s, 6H, OCH_3), 6,30 (m, 2H, *m*-OAr-*H*), 6,48 (m, 1H, *p*-OAr-*H*). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, THF-d_8): δ -1,10 (s, 3H, AlCH_3), 3,71 (s, 6H, OCH_3), 6,38 (m, 1H, *p*-OAr-*H*), 6,44 (m, 2H, *m*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -9,00 (s, AlCH_3), 55,35 (s, OCH_3), 104,16 (s, *m*-OAr), 105,63 (s, *p*-OAr), 138,10 (s, *o*-OAr), 151,23 (s, *i*-OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{KAlC}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (402,46 g/mol): C, 53,72; H, 6,01. Exp.: C, 52,93; H, 5,51.

4.21. Síntesis de $[K\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]_2$ (**22**).

Sobre una disolución de 0,148 g (1,14 mmol) de bencilpotasio en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añade una disolución de 0,50 g (1,04 mmol) de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de una hora de agitación se forma un sólido blanco que corresponde al compuesto **22**, el cual se filtra y se lava con 10 mL de hexano, luego se seca a vacío, se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 77,1 % (0,42 g, 0,81 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 1,23 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5,58 (s, 2H, CH), 6,93-7,26 (Ph + *m*-OAr-H). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 32,19 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,18 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53,26 (s, CH), 125,70-130,17 (Ph + *m*-OAr), 137,92 (s, OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{K}_2\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{O}_2 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ (1316,34 g/mol): C, 84,85; H, 6,84. Exp.: C, 84,87; H, 6,19.

4.22. Síntesis de $[AlMe_3\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]$ (**23**).

Sobre una disolución de 0,25 g (0,51 mmol) de $[Li\{2,6-(CHPh_2)_2-4-^tBu-C_6H_2O\}]$ en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 0,26 mL (0,51 mmol) de AlMe_3 2M. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de dos horas de agitación se forma un sólido blanco, y por posterior calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. Al cabo de un día a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, se forman cristales que corresponden al compuesto **23**, los cuales se filtran y

se secan a vacío, se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 80,2 % (0,23 g, 0,41 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,51 (s, 9H, AlCH_3), 1,09 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,35 (s, 2H, CH), 6,89-7,36 (Ph + *m*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -7,08 (s, AlCH_3), 31,55 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,34 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51,79 (s, CH), 125,70-130,34 (Ph + *m*-OAr), 133,48 (s, OAr), 134,03 (s, OAr), 134,40 (s, OAr), 137,90 (s, OAr), 145,02 (s, OAr). ^7Li -RMN (156 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -4,47 (s). Anal. Calc. (%) para $\text{LiAlC}_{39}\text{H}_{42}\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (647,68 g/mol): C, 85,30; H, 6,95. Exp.: C, 85,11; H, 6,83.

4.23. Síntesis de $[\text{AlNaMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**24**).

Sobre una disolución de 0,265 g (0,53 mmol) de $[\text{Na}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 0,26 mL (0,53 mmol) de AlMe_3 2M. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de dos horas de agitación a temperatura ambiente se ha formado un sólido blanco, y por posterior calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. Al cabo de un día a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, se forman cristales que corresponden al compuesto **24**, los cuales se filtran y se secan a vacío, se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 55,8 % (0,21 g, 0,36 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,39 (s, 9H, AlCH_3), 1,05 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,11 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,48 (s, 2H, CH), 6,96-7,36 (Ph + *m*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -6,30 (s, AlCH_3), 31,08 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,40 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51,35 (s, CH), 125,70-129,33 (Ph + *m*-OAr), 137,90 (s, OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{NaAlC}_{39}\text{H}_{42}\text{O}$ (575,97 g/mol): C, 81,25; H, 7,29. Exp.: C, 74,46; H, 6,85. A pesar de que el compuesto

ha sido caracterizado por difracción de Rayos X, el sólido obtenido siempre contiene impurezas que impide la obtención de resultados analíticos más exactos.

4.24. Síntesis de $[\text{AlKMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**25**).

Sobre una disolución de 0,410 g (0,39 mmol) de $[\text{K}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (**22**) en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 0,39 mL (0,78 mmol) de AlMe_3 2M. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de dos horas de agitación se forma un sólido blanco, y por posterior calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente. Al cabo de un día a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, precipita un sólido que corresponde al compuesto **25**, el cuales se filtra y se seca a vacío, se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 65,8 % (0,307 g, 0,79 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,32 (s, 9H, AlCH_3), 1,12 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,53 (s, 2H, CH), 6,83-7,36 (Ph + *m*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -4,99 (s, AlCH_3), 31,77 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,30 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51,70 (s, CH), 125,36-130,42 (Ph + *m*-OAr), 134,79 (s, OAr), 137,90 (s, OAr), 139,63 (s, OAr), 146,53 (s, OAr), 154,90 (s, OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{KAlC}_{39}\text{H}_{42}\text{O}$ (592,08 g/mol): C, 79,04; H, 7,09. Exp.: C, 78,83; H, 6,68.

4.25. Síntesis de $[\text{AlLiMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**26**).

Sobre una mezcla de 0,25 g (0,51 mmol) de $[\text{Li}\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ y 0,276 g (0,26 mmol) de $[\text{AlMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**7**) dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de cuatro horas de agitación se obtiene una disolución amarilla clara, que se evapora completamente obteniéndose un sólido amarillo claro que corresponde al compuesto **26**, que se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 86,0 % (0,45 g, 0,44 mmol). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 0,23 (s, 3H, AlCH_3), 1,06 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,46 (s, 2H, CH), 6,87-7,36 (Ph + *m*-OAr-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -5,78 (s, AlCH_3), 31,54 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,29 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50,96 (s, CH), 125,70-130,92 (Ph + *m*-OAr), 134,03 (s, OAr), 137,89 (s, OAr), 142,21 (s, OAr), 144,74 (s, OAr), 152,01 (s, OAr). $^7\text{Li-RMN}$ (156 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -2,86 (s). Anal. Calc. (%) para $\text{LiAlC}_{74}\text{H}_{72}\text{O}_2$ (1026,66 g/mol): C, 86,57; H, 7,01. Exp.: C, 86,69; H, 6,61.

4.26. Síntesis de $[\text{AlNaMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**27**).

Sobre una mezcla de 0,094 g (0,19 mmol) de $[\text{Na}\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ y 0,10 g (92,94 μmol) de $[\text{AlMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**7**) dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de tres horas de agitación la disolución amarilla clara se concentra hasta dejar 5 mL. Al cabo de unos días a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la

formación de cristales del compuesto **27**, que se filtran y se secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 78,4 % (0,15 g, 0,15 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 0,20 (s, 3H, AlCH_3), 1,04 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,53 (s, 2H, CH), 6,99-7,35 (Ph + *m*-OAr-H). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -5,50 (s, AlCH_3), 31,57 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,26 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50,78 (s, CH), 125,70-129,83 (Ph + *m*-OAr), 133,62 (s, OAr), 137,90 (s, OAr), 141,39 (s, OAr), 143,43 (s, OAr), 145,69 (s, OAr), 153,22 (s, OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{NaAlC}_{74}\text{H}_{72}\text{O}_2$ (1042,71 g/mol): C, 85,23; H, 6,90. Exp.: C, 82,64; H, 6,15. A pesar de que el compuesto ha sido caracterizado por difracción de Rayos X, el sólido obtenido siempre contiene impurezas que impide la obtención de resultados analíticos más exactos.

4.27. Síntesis de $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**28**).

Sobre una mezcla de 0,10 g (96,14 μmol) de $[\text{K}\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**22**) y 0,103 g (96,14 μmol) de $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**7**) dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78°C , se añaden 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78°C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de siete horas de agitación se obtiene una disolución incolora, que se evapora completamente obteniéndose un sólido blanco que corresponde al compuesto **28**, que se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 74,7 % (0,152 g, 0,14 mmol). Se obtuvieron monocristales del compuesto **28** por difusión, disolviendo 20 mg en 0,50 mL de tolueno en un vial de 5 mL dentro de la caja seca, e introduciendo este vial dentro de otro vial de 20 mL con hexano y guardándolo tapado en la nevera de la caja seca. ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 0,18 (s, 3H, AlCH_3), 1,06 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

6,54 (s, 2H, CH), 6,83-7,24 (Ph + *m*-OAr-*H*). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -4,88 (s, AlCH_3), 31,63 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,25 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50,77 (s, CH), 125,70-130,43 (Ph + *m*-OAr), 133,67 (s, OAr), 137,90 (s, OAr), 140,65 (s, OAr), 143,44 (s, OAr), 146,54 (s, OAr), 154,15 (s, OAr). Anal. Calc. (%) para $\text{KAlC}_{74}\text{H}_{72}\text{O}_2$ (1058,82 g/mol): C, 83,93; H, 6,80. Exp.: C, 82,75; H, 7,36.

4.28. Síntesis de $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}(\text{thf})_2]_2$ (29).

Sobre una disolución de 0,20 g (1,09 mmol) de pentafluorofenol en 10 mL de tolueno y 10 mL de THF dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78°C , se añaden 0,68 mL (1,09 mmol) de Li^nBu . La mezcla de reacción se mantiene a -78°C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de una hora de agitación la disolución incolora se concentra hasta dejar 10 mL y se deja reposar durante 30 días a -20°C , observándose la formación de cristales del compuesto **29**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 73,0 % (0,53 g, 0,79 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 1,17 (m, 4H, THF), 3,33 (m, 4H, THF). ^7Li -RMN (156 MHz, 293 K, C_6D_6): δ 0,61 (s). ^{19}F -RMN (376,70 MHz, 293K, C_6D_6): -167,85 (t, 2F, *o*-OAr-F), -168,47 (dd, 2F, *m*-OAr-F), -179,44 (s, 1F, *p*-OAr-F). Anal. Calc. (%) para $\text{Li}_2\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{F}_{10}$ (524,20 g/mol): C, 45,82; H, 3,05. Exp.: C, 46,12; H, 3,13.

4.29. Síntesis de $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_6$ (30).

Sobre una disolución de 0,383 g (2,08 mmol) de pentafluorofenol en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío

de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 1,30 mL (2,08 mmol) de Li^nBu . La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de dos horas de agitación, por calentamiento suave se obtiene una disolución. Al cabo de un día en reposo a temperatura ambiente se observa la formación de cristales del compuesto **30**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 14,7 % (0,058 g, 50,88 μmol). ^7Li -RMN (156 MHz, 293 K, C_6D_6): δ $-0,16$ (s). ^{19}F -RMN (376,70 MHz, 293K, C_6D_6): $-165,90$ (s, 2F, *o*-OAr-F), $-169,60$ (s, 2F, *m*-OAr-F), $-176,98$ (s, 1F, *p*-OAr-F). Anal. Calc. (%) para $\text{Li}_6\text{C}_{36}\text{O}_6\text{F}_{30}$ (1140,00 g/mol): C, 37,93. Exp.: C, 37,92.

4.30. Síntesis de $[\text{AlNaMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ (**31**).

Sobre una disolución de 0,310 g (2,72 mmol) de bencilsodio en 20 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añade una disolución de 0,50 g (2,72 mmol) de pentafluorofenol en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de dos horas de agitación se añaden 1,36 mL (2,72 mmol) de AlMe_3 2M a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre la mezcla de reacción y se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de dos horas de agitación, por calentamiento suave se obtiene una suspensión blanca que se filtra. La disolución se deja reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Al cabo de un día a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa la formación de cristales del compuesto **31**, los cuales se filtran y secan a vacío, luego se aíslan y se pesan, obteniendo un rendimiento de 36,0 % (0,27 g, 0,49 mmol). ^1H -RMN

(400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,65 (s, 9H, $AlCH_3$). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -8,37 (s, $AlCH_3$). ^{19}F -RMN (376,70 MHz, 293K, C_6D_6): -164,46 (t, 2F, *o*-OAr-F), -165,87 (dd, 2F, *m*-OAr-F), -170,82 (t, 1F, *p*-OAr-F). Anal. Calc. (%) para $Al_2Na_2C_{18}H_{18}O_2F_{10}$ (556,26 g/mol): C, 38,86; H, 3,24. Exp.: C, 38,73; H, 3,27.

4.31. Síntesis de $[AlKMe_3\{C_6F_5O\}]_n$ (**32**).

Sobre una suspensión de 0,353 g (2,72 mmol) de bencilpotasio en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de -78 °C, se añade una disolución de 0,50 g (2,72 mmol) de pentafluorofenol en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78 °C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de dos horas de agitación se añaden 1,36 mL (2,72 mmol) de $AlMe_3$ 2M a -78 °C sobre la mezcla de reacción y se mantiene a -78 °C durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco, el cual se filtra. Al cabo de un día a -20 °C, en la disolución se observa la precipitación de un sólido blanco cristalino del compuesto **32**, el cual se filtra y seca a vacío, luego se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 12,3 % (0,098 g, 0,33 mmol). 1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,24 (s, 9H, $AlCH_3$). ^{13}C -RMN (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -10,26 (s, $AlCH_3$). ^{19}F -RMN (376,70 MHz, 293K, C_6D_6): -163,30 (dd, 2F, *o*-OAr-F), -165,55 (dd, 2F, *m*-OAr-F), -173,71 (m, 1F, *p*-OAr-F). Anal. Calc. (%) para $AlKC_9H_9OF_5$ (294,17 g/mol): C, 36,74; H, 3,06. Exp.: C, 36,40; H, 2,98.

4.32. Síntesis de $[\text{AlKMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}_2]_n$ (**33**).

Sobre una suspensión de 0,146 g (1,12 mmol) de bencilpotasio en 10 mL de tolueno dentro de un Schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añade una disolución de 0,206 g (1,12 mmol) de pentafluorofenol. La mezcla de reacción se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Después de dos horas de agitación se añade una disolución de 0,269 g (0,56 mmol) de $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ en 20 mL de tolueno, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, sobre la mezcla de reacción y se mantiene a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente formándose un sólido blanco. Por calentamiento suave se obtiene una disolución incolora que se deja reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Al cabo de un día se observa la precipitación de un sólido cristalino que corresponde al compuesto **33**, el cual se filtra y seca a vacío, luego se aísla y se pesa, obteniendo un rendimiento de 21,4 % (0,16 g, 0,17 mmol). ^1H -RMN (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,18 (s, 6H, AlCH_3). ^{19}F -RMN (376,70 MHz, 293K, C_6D_6): -163,63 (d, 2F, *o*-OAr-F), -165,33 (t, 2F, *m*-OAr-F), -172,07 (m, 1F, *p*-OAr-F). Anal. Calc. (%) para $\text{AlKC}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{F}_{10}$ (462,22 g/mol): C, 36,38; H, 1,30. Exp.: C, 36,44; H, 1,06.

5. Pruebas de polimerización.

La preparación de las disoluciones y todos los ensayos de polimerización han sido realizados bajo atmósfera inerte en la caja seca o en la línea de vacío, mientras que el tratamiento y la purificación de los polímeros se han realizado al aire.

5.1. Polimerización de óxido de ciclohexeno (CHO).

El monómero CHO se seca sobre CaH_2 y se destila a vacío. Una vez purificado se debe almacenar a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y ausencia de luz.

El experimento de polimerización en la caja seca se lleva a cabo pesando la cantidad correspondiente a $47,57\text{ }\mu\text{mol}$ de catalizador en un Schlenk y se añaden 20 mL de tolueno. A continuación se añade CHO en proporción monómero/catalizador 2000:1. Después de media hora se saca el Schlenk de la caja seca y se detiene la reacción vertiendo la mezcla obtenida sobre 100 mL de metanol. El Schlenk se enjuaga con CH_2Cl_2 , vertiendo la disolución obtenida sobre el metanol. Después de 2 h agitando, se filtra el polímero obtenido y se lava con MeOH frío. Finalmente, el polímero se seca en una estufa de vacío a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche. Los polióxidos de ciclohexeno obtenidos se han caracterizado mediante GPC.

Para comparar el comportamiento de los compuestos $\{[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]\}$ y **8**, se realizó una prueba nueva bajo las mismas condiciones descritas en la publicación, utilizando $13,30\text{ }\mu\text{mol}$ de catalizador en ambos casos.

5.2. Polimerización de L-lactida.

La L-lactida se purifica antes de emplearla como monómero, por recristalización en tolueno y posterior sublimación a 100 °C. Una vez purificada, se almacena en la caja seca.

El experimento de polimerización en línea de vacío se lleva a cabo en una ampolla de 10 mL con llave Young donde se añaden 35 μmol de catalizador y 3,50 mmol de monómero. Separadamente, en un vial de 20 mL se añaden 5 mL de tolueno y 35 μmol de alcohol bencílico (cuando se emplea iniciador) que, posteriormente, se añaden a la mezcla de la ampolla. La mezcla de reacción se mantiene en un baño termostatzado a 120 °C durante el tiempo de polimerización requerido. Durante este tiempo se toman alícuotas con una pipeta para determinar la conversión por ^1H -RMN. Una vez finalizado el experimento se detiene la polimerización añadiendo la mezcla sobre 20 mL de n-hexano. El polímero obtenido se filtra y se seca en una estufa a vacío hasta un peso constante. Las poli-L-lactidas obtenidas se han caracterizado mediante ^1H -RMN y GPC.

5.3. Polimerización de metilmetacrilato (MMA).

El monómero MMA se seca sobre CaH_2 y se destila a vacío. Una vez purificado es necesario almacenarlo a -20 °C y ausencia de luz.

El experimento de polimerización en la caja seca se lleva a cabo añadiendo 0,03 mmol en el caso de los compuestos dinucleares o 0,06 mmol en el de los compuestos mononucleares (para que el número de centros metálicos sea el mismo en ambas reacciones) en un vial de 20 mL, y se disuelven añadiendo 0,5 mL de tolueno. A continuación se añade la cantidad

predeterminada de MMA. Después del tiempo de polimerización requerido se para la reacción sacando el vial de la caja seca y añadiendo 10 mL de MeOH. Posteriormente, se añaden 5 mL de metanol acidificado (MeOH/HCl 5%) y se deja agitar durante toda la noche. El polímero obtenido se filtra y se seca en una estufa a vacío a 70 °C durante una noche. Los polimetilmetacrilatos obtenidos se han caracterizado mediante ^1H -RMN y GPC.

5.4. Polimerización de glicidilmetacrilato (GMA).

El monómero GMA se seca sobre CaH_2 y se destila a vacío. Una vez purificado es necesario almacenarlo a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y ausencia de luz.

El experimento de polimerización en línea de vacío se lleva a cabo en una ampolla de 100 mL con llave Young donde se añaden 0,014 mmol de catalizador y se disuelven en 15 mL de tolueno. Posteriormente se añaden 3,68 mL de GMA. Se introduce la ampolla en un baño estabilizado a 100 °C. La reacción de polimerización se detiene después de dos días vertiendo la disolución en 100 mL de MeOH y se deja agitar durante una noche. El polímero obtenido se filtra y se seca en una estufa a vacío a 70 °C durante una noche. Los poliglicidilmetacrilatos obtenidos se han caracterizado mediante ^1H -RMN e IR.

Los compuestos **7** y **8** mostraron ser especialmente activos, por lo que se llevaron a cabo pruebas de polimerización en la caja seca con condiciones diferentes. En un vial de 20 mL se añade la cantidad de catalizador deseada, se disuelve en 1,9 mL de tolueno y se añade la cantidad correspondiente de GMA. Durante el tiempo de polimerización requerido se toman alícuotas con una pipeta para determinar la conversión por ^1H -RMN. La reacción de polimerización se detiene añadiendo 15 mL de n-hexano al vial y se deja agitar

dos horas. Posteriormente, el polímero obtenido se filtra y se seca en una estufa a vacío a 70 °C durante una noche. Los poliglicidilmetacrilatos obtenidos se han caracterizado mediante GPC.

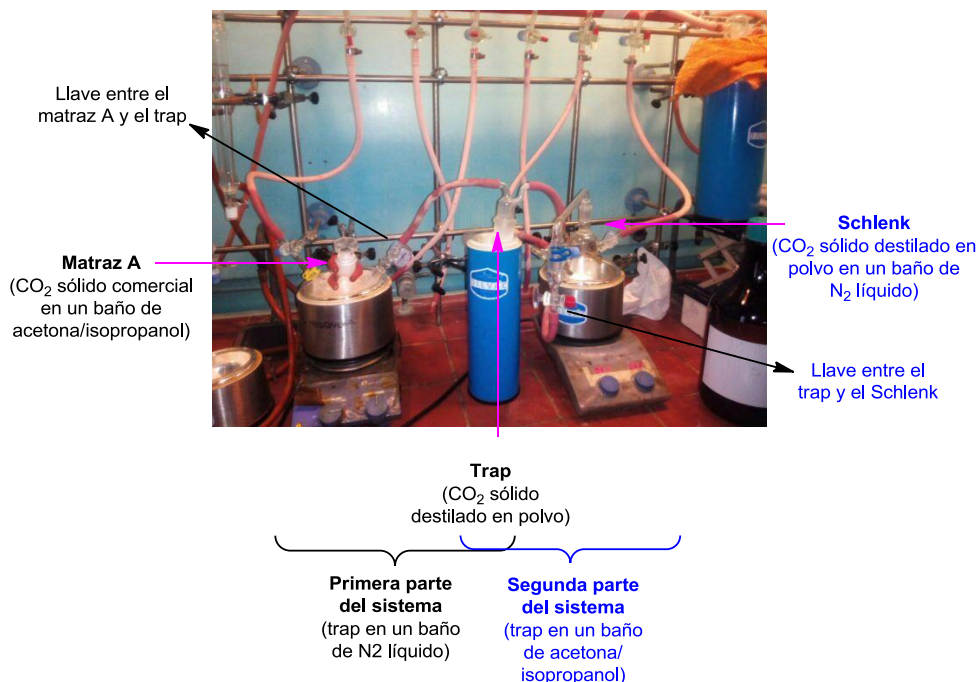
6. Estudios preliminares de activación de CO₂.

La reacción de activación de CO₂ exige utilizar este reactivo completamente seco. Para ello se procede a la destilación de CO₂ sólido comercial utilizando el sistema de destilación que se muestra en la figura 1, siguiendo el siguiente proceso:

Paso 1: La llave que conecta el matraz A con el trap se mantiene abierta, mientras que la que conecta el trap con el Schlenk se mantiene cerrada. Se ponen 4 barritas de CO₂ sólido comercial en el matraz A que se coloca dentro de un baño de acetona/isopropanol. Se añade N₂ líquido en el Dewar que contiene el trap. Esta operación se mantiene hasta que se ha destilado la mayor parte del CO₂ del matraz A y se consigue obtener una cierta cantidad de CO₂ como un sólido blanco, destilado en el trap.

Paso 2: Se cierra la llave de unión entre el trap y el matraz A y se abre la llave que conecta el trap y el Schlenk. El Schlenk se introduce en un baño de N₂ líquido y el trap se cambia a un baño de acetona/isopropanol. Esta operación se mantiene hasta que se ha destilado el CO₂ del trap y se recoge el CO₂ como un sólido pulverulento blanco en el Schlenk. Se cierra la llave de unión entre el trap y el Schlenk, el contenido del Schlenk se pone bajo atmósfera inerte de argón y se guarda en un baño de nitrógeno líquido para su uso posterior.

Figura 1. Sistema de secado de CO₂ mediante doble destilación.



Experiencia con el compuesto 16:

El CO₂ seco obtenido se burbujea (dejando el Schlenk a temperatura ambiente), vía cánula durante 5 minutos, sobre una disolución de [AlLiMe₃{2,6-(MeO)₂C₆H₃O}]₃ (**16**) (0,20 g, 0,29 mmol) en 20 mL de tolueno a -50 °C (baño de hielo seco en acetona). Después de 48 h agitando se obtiene un sólido blanco que se disuelve por calentamiento obteniendo una disolución incolora. Tras 24 h almacenado a -20 °C se obtienen cristales del compuesto **19** como un sólido puro, que se separan por filtración. La disolución resultante se lleva a sequedad y se analiza espectroscópicamente identificándose en la misma la presencia de **19**, de **1**, acetato de litio y trimetilaluminio.

Experiencia con LiMe y AlMe₃:

Se prepara una disolución de AlMe₃ 2M (0,43 mL, 0,86 mmol) y de LiMe (0,54 mL, 0,86 mmol) en 20 mL de tolueno a -50 °C (baño de hielo seco en acetona). Sobre esta disolución se burbujea el CO₂ seco obtenido (dejando el Schlenk a temperatura ambiente), vía cánula durante 5 minutos. Después de 48 h agitando se obtiene una disolución incolora. Dicha disolución se lleva a sequedad y se analiza espectroscópicamente.

CONCLUSIONES.

El trabajo de investigación desarrollado en esta Tesis Doctoral ha consistido en un estudio exhaustivo de la síntesis, caracterización y búsqueda de aplicaciones de compuestos arilóxido homo y heterometálicos de aluminio con metales alcalinos. En los derivados preparados se ha analizado la influencia de los sustituyentes de los ligandos arilóxido y de los precursores metálicos en su estructura y reactividad.

Este estudio se ha realizado utilizando técnicas de Schlenk y caja seca y los compuestos han sido caracterizados por análisis elemental, espectroscopia de ^1H -RMN, ^{13}C , ^7Li , ^{19}F y ^1H - ^{13}C -HSQC. Las estructuras en disolución se han estudiado por espectroscopia DOSY-2D y en estado sólido por difracción de Rayos X.

Teniendo en cuenta los objetivos iniciales planteados y a la vista de los resultados expuestos, de nuestros estudios se pueden elaborar las siguientes conclusiones:

1. Mediante la reacción de los compuestos de aluminio $[\text{AlMe}_3]_2$ y $[\text{AlClMe}_2]_2$ con 2,6-dimetoxifenol, 3,5-dimetoxifenol y 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol se han obtenido los derivados homometálicos arilóxido de aluminio $[\text{AlXMe}(\text{OAr})]_n$ (**1**, **2**, **5-8**) y $[\text{Al}(\text{OAr})_3]$ (**3**). El análisis del comportamiento estructural y espectroscópico de estos compuestos nos permite deducir:
 - a) Todos los derivados $[\text{AlXMe}(\text{OAr})]_n$ presentan en estado sólido una estructura dinuclear, con una unidad central Al_2O_2 . Los compuestos con sustituyentes electrodonadores poco voluminosos en el anillo (OMe) mantienen su nuclearidad en disolución. Sin embargo, la presencia de

- sustituyentes electrodonadores voluminosos (CHPh_2) genera derivados mononucleares en disolución debido al impedimento estérico.
- b) En los complejos $[\text{AlXMe}(\text{OAr})]_2$, cuando los anillos arilo de los ligandos se sitúan coplanares al núcleo central Al_2O_2 no se observa tendencia a la formación de compuestos de mayor nuclearidad.
 - c) La presencia de moléculas dadoras, como DMSO, reduce la nuclearidad de los compuestos formados (derivados **9-12**).
 - d) Los derivados con ligandos voluminosos son los que presentan grupos metilo unidos a aluminio menos ácidos.
 - e) Los compuestos con sustituyentes metóxido que tienen un átomo de cloro unido a aluminio presentan el grupo metilo más ácido que cuando el átomo de aluminio tiene dos grupos metilo enlazados. Sin embargo, se observa el comportamiento opuesto cuando los sustituyentes en el ligando arilóxido son electrodonadores voluminosos.
2. La reacción de los compuestos Li^nBu , NaBz y KBz con 2,6-dimetoxifenol, 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol y pentafluorofenol ha conducido a la obtención de los derivados homometálicos arilóxido de metales alcalinos **13-15**, **22**, **29** y **30**. De las estructuras en estado sólido estudiadas, se deduce que los compuestos obtenidos en ausencia de moléculas dadoras forman cajas hexametálicas. Sin embargo, en presencia de THF forman compuestos dinucleares.
3. Por reacción entre el derivado de aluminio $[\text{AlMe}_3]_2$ o $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ y los derivados homometálicos de metales alcalinos sintetizados anteriormente, se obtienen complejos heterometálicos aluminato. La naturaleza del producto final depende del precursor de aluminio utilizado:

- a) La reacción de los compuestos arilóxido de litio, sodio y potasio con $[\text{AlMe}_3]_2$ conduce a la formación de los complejos $[\text{AlMMe}_3(\text{OAr})]_n$ (M = metal alcalino; $n = 1, 2, 3, n$) (**16-18, 23-25 y 31-32**).
 - b) La reacción de los derivados arilóxido de litio, sodio y potasio con $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ permite la síntesis de los complejos $[\text{AlMMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ (M = metal alcalino; $n = 1, 2, n$) (**19-21, 26-28 y 33**).
4. El comportamiento estructural de estos derivados aluminato depende de la estequiometría, el tipo de ligando y el metal alcalino que presentan.
- a) Estos compuestos muestran estructuras tetra o hexametálicas cuando los sustituyentes del ligando arilóxido son poco voluminosos (OMe o F). Sin embargo, el empleo de ligandos arilóxido muy impedidos estéricamente (CHPh_2) ha permitido obtener complejos bimetalicos.
 - b) Los derivados aluminato de potasio con ligandos que contienen sustituyentes poco voluminosos presentan un empaquetamiento polimérico donde unidades K_2Al_2 interaccionan a través de contactos no covalentes.
 - c) Desde un punto de vista estructural, los derivados del tipo $[\text{AlMMe}_3(\text{OAr})]_n$ presentan una unidad central M_nO_n que actúa de transportadora de grupos AlMe_3 . En ellos, los grupos AlMe_3 muestran muy poco impedimento estérico.
 - d) Los compuestos aluminato $[\text{AlMMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ presentan fragmentos aniónicos $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ que actúan como pinzas de anclaje de metales alcalinos. Este mismo fragmento se encuentra anclando el catión $\{\text{AlMe}_2\}^+$ en **1** y **7**. La unidad $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ se forma con parámetros estructurales muy similares incluso cuando se emplean ligandos

arilóxido de distinta naturaleza y es capaz de enlazar fuertemente cationes de metales alcalinos con tamaños muy diferentes como son el litio y el potasio. Además, esta unidad $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ no se ve afectada desde un punto de vista electrónico por la naturaleza del metal alcalino presente.

- e) A pesar de la gran diferencia de naturaleza electrónica entre el átomo de flúor y el grupo metóxido, los derivados que contienen estos sustituyentes en el anillo presentan comportamientos estructurales parecidos, probablemente debido a la presencia de interacciones no covalentes $\text{Al}\cdots\text{Me}-\text{M}$ y $\text{Al}\cdots\text{X}-\text{C}_{\text{orto}}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{F}$).

5. El comportamiento químico de los compuestos aluminato sintetizados también se puede racionalizar en función de la estequiometría, el tipo de ligando y el metal alcalino que presentan.

- a) La formación de estos derivados aluminato constituye un ejemplo de reacción de ataque de un ácido de Lewis sobre la caja hexametálica hexagonal del compuesto arilóxido del metal alcalino que se utiliza como producto de partida. En función de cómo tenga lugar este ataque, se produciría la generación de un derivado hexanuclear o tetranuclear.
- b) En los derivados $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ los grupos metilo unidos a aluminio poseen un mayor carácter ácido que en los compuestos $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ como resultado de presentar un ligando arilóxido más.
- c) Aspectos relacionados con el impedimento estérico y la presencia o no de interacciones no covalentes entre el aluminio y los sustituyentes del

arilo en *orto*- ejercen una gran influencia en los valores de desplazamiento químico observados en RMN.

- d) Los compuestos con el ligando 2,6-dimetoxifenóxido (**16-21**) son los que presentan los desplazamientos químicos a campo más alto y poseen los protones menos ácidos. Una excepción se encuentra en el derivado **30**, y una posible explicación para este efecto sería la existencia de retrodonación de densidad electrónica al átomo de aluminio mediante una interacción $\text{Al}\cdots\text{F}_{\text{orto}}$.
- e) Para los compuestos del tipo $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ los derivados con litio son los que presentan grupos metilo menos ácidos, mientras que los complejos con sodio y potasio poseen una acidez más similar entre ellos.

6. Los complejos homometálicos de aluminio son catalizadores muy eficaces en procesos ROP, mientras que los compuestos heterometálicos de aluminio y metales alcalinos son activos para la polimerización vinílica de acrilatos, pero son muy poco activos para los procesos de ROP.
7. Los derivados homometálicos de aluminio son activos en la polimerización por apertura de anillo de epóxidos y de L-lactida, dando lugar a polímeros con buenos rendimientos. Si bien, se obtienen mejores pesos moleculares en los procesos ROP de epóxidos. En las reacciones ROP de L-lactida se alcanzan mejores polidispersidades cuando se utiliza como iniciador alcohol bencílico. El compuesto mononuclear **9** es el catalizador más eficiente en la obtención de PLA.

8. Los complejos homometálicos de aluminio **7** y **8** son muy activos en la polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato en ausencia de iniciador. El compuesto **8** es el más activo revelando que la presencia de un ligando cloruro mejora la velocidad de polimerización.
9. En la polimerización vinílica de MMA, los compuestos heterometálicos con sustituyentes en el anillo electrodoadores poco voluminosos son catalizadores activos y forman polímeros mayoritariamente sindiotácticos. Los derivados heterobimetálicos **23**, **25**, **26** y **28** son menos activos a pesar de poseer menor nuclearidad. En el intervalo de nuclearidades de los compuestos estudiados, esta característica no resulta ser el factor determinante en la actividad de estos derivados, sino que la naturaleza de los sustituyentes en los ligandos posee una mayor influencia.
10. A la vista de estos resultados, cabe señalar que hemos sido capaces de encontrar sistemas catalíticos altamente selectivos que permiten distinguir los grupos funcionales del GMA, de modo que eligiendo adecuadamente el sistema catalítico, homo o heterometálico, se logra la polimerización selectiva del grupo epóxido o el grupo vinílico en este monómero.
11. El compuesto aluminato de litio **16** experimenta una reacción de fragmentación frente a CO₂ provocando la activación, mediante alquilación, de esta molécula, para generar acetato de litio.

SUMMARY AND CONCLUSIONS.

Summary and conclusions.

1. Introduction.

1.1. Organoaluminum compounds.

Aluminium is a chemical element from 13th group that is the third most abundant element (after oxygen and silicon) in the Earth's crust.¹ Aluminium reacts with most of the non-metallic elements, but also compounds where aluminium is bonded to other metals are well known.²

Organoaluminum derivatives not only show a very interesting structural behaviour^{3,4} but also have a very rich reactivity which provides them with a wide range of applications, being employed as ceramics, in organic synthesis, in medical applications and as active species in catalytic processes.⁵⁻¹²

Because of this broad range of applications, aluminium compounds have been widely studied. For instance, in 1950 Karl Ziegler observed that alkenes were obtained by the reaction of triethylaluminum with ethylene and, *via* the hydrolysis of these alkenes, long chain alcohols can be obtained. These products are used nowadays for the synthesis of surfactants or detergents.^{1,13}

It is noteworthy that in 1963 the Nobel Prize in Chemistry was awarded to Karl Ziegler and Giulio Natta for their discovers in olefin polymerization processes at low pressures using as catalyst a transition metal compound (TiCl_4) and as cocatalyst an organoaluminum derivative (AlClEt_2).¹³ This discovery opened a wide range of opportunities for using organoaluminum species as catalysts in polymerization processes.¹⁴⁻¹⁷ So far aluminium catalysts have been developed for isobutene, isoprene, styrene and other olefins

polymerization processes. Also, they have been used in polymerization reactions of polar monomers such as epoxydes or acrylates.¹⁸

Aluminium compounds are very oxophilic and they react spontaneously with water, resulting in the formation of alkylalumoxanes (AAO), which are compounds with Al-O...Al bonds scarcely characterized.¹⁹⁻²² AAO are very active species in catalytic processes, as shown for example by E. J. Vandenberg, who obtained an active catalyst in ROP processes of ethylene oxide²³ and other epoxydes²⁴ by the mixture of a trialkylaluminum compound and half equivalent of water.

On the other hand, it is noteworthy to mention the high development that organoaluminum compounds with alkoxide or aryloxy ligands have experimented. Both types of compounds have been used as homogeneous catalysts or cocatalysts in epoxyde ring opening polymerization (ROP) processes.²⁵⁻³¹ In particular previous work done in our group have shown that ariloxide species with CF₃ substituents in the ariloxide ligand are very efficient ROP catalysts.³²

In addition, aluminium alkoxide or aryloxy compounds have shown to be active catalysts in lactide ROP processes.³³ The interest in ROP processes of cyclic esters such as lactides or lactones has significantly increased in the last few decades due to their important biomedical and pharmaceutical uses. As well these polyesters are very good alternatives to the polymers obtained from fossil resources.³⁴⁻³⁶

1.2. Aluminium heterometallic compounds.

Our research work is also focused on the synthesis of aluminium heterometallic species since these kinds of compounds have been scarcely

studied despite of having shown high catalytic activity in several polymerization processes.³⁷⁻³⁹ In these derivatives, the high Lewis acidity in aluminium is counteracted with an anionic moiety with Lewis base character.^{40,41}

Heterometallic compounds with a metallic central ring, mainly from 12 or 13 groups, an electropositive alkali metal and a variable number of ligands were named “ate” complexes by Georg Wittig in 1958.^{40,42} These compounds are very interesting due to the union of different metals in the same compound that allows the generation of new species with unique reactivities and structures, different from the homometallic ones.^{40,43}

Crystal structures containing the $C\cdots Al\cdots O\cdots 1A$ moiety, where 1A is an alkali metal, were searched using the Cambridge Structural Database (CSD)⁴⁴, resulting on only 47 hits. The CSD search performed showed that mainly lithium aluminium heterometallic complexes have been described, being scarce the examples of sodium and even more the ones with potassium or cesium. It has not been found any rubidium structure. Hence it can be said that alkali metal aluminates are a research field to be explored.

Lithium aluminate compounds have been used in organic synthesis processes such as ketones reduction;⁴⁵⁻⁵³ for alumoxane structure elucidation;⁵⁴⁻⁵⁸ for the generation of electronic devices;⁵⁹ in ROP processes of oxygenated rings^{60,61} and as catalysts in MMA polymerization processes.^{38,39}

For the heterometallic Al-O-Li structures, complexes with Al:Li nuclearities: 1:1, 2:1, 2:2, 3:3, 4:4 and 6:2 have been reported. As well, a species with Al:Li:B nuclearity = 2:2:2 is known. In all the structures, except one, aluminium is pseudotetrahedral, while lithium is mainly pseudotetrahedral, but there are examples of di-, tri- or even hexacoordinated environments for lithium.^{45-61,62}

For sodium derivatives, Al:Na 1:1, 2:1, 2:2, 3:3 and 4:4 nuclearities have been described. In all of them the aluminium atom is tetracoordinated, while the sodium atom can be tri-, tetra-, penta- or even heptacoordinated.⁶³⁻⁶⁷

In potassium complexes, the Al:K nuclearities are 1:1, except for polymeric structures, with a n:n rate. Interestingly, there are no compounds reported where the bridging ligand is an aryloxy group. In all cases aluminium is again tetracoordinated, meanwhile potassium is tetra- or hexacoordinated.⁶⁸⁻⁷⁰

Finally, there are only two examples of Cs-O-Al compounds. One is a polymeric structure with 3n:2n Al:Cs nuclearity, while in the other one the Al:Cs nuclearity is 10:6. In these compounds aluminium atoms do not have the typical coordination, but a pseudooctahedral environment. Also, cesium atoms can be tetra- or nonacoordinated.^{71,72}

The study of the structure in solution for these species is also interesting since sometimes heterometallic compounds have shown different structure in solid state than in solution. Hence, in our study, DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy) NMR experiments would be done to know the behaviour of the species prepared in solution. In DOSY experiments, a series of pulsed field gradient (PFG) stimulated echo experiments is performed and the results allow to generate a two dimensional spectrum where signals are dispersed depending on their diffusion coefficients.^{73,74}

The diffusion coefficient (D) of a molecule is inversely proportional to its hydrodynamic radius as given in the Stokes-Einstein equation: $D = kT/(6\pi\eta r_H)$, from where the relation between the diffusion coefficient of a molecule, D , and its volume, V , can be easily linearized by taking the logarithm of both sides: $\log D = A \cdot \log V + B$. We observed in previous studies that, for

these kind of molecules, the results were equivalent for D-V than for D-FW analysis, so considering the approximation that the FW is proportional to the volume, we used the following equation to calculate the FW: $\log D = A' \cdot \log FW + B'$.⁷⁵

The DOSY experiments are very sensitive to experimental conditions and temperature fluctuation, convention and viscosity change produce variations on the diffusion coefficient value from one experiment to another for the same particle.⁷⁵⁻⁷⁷ This problem can be overcome by using internal standards of known size, by measuring their diffusion coefficients in the same experiment as the compound we are interested in, it will be possible to generate a calibration curve giving information on the size of the compound in solution.^{99,102} When r^2 values are higher than 0.97 in the calibration curve, the typical error between the experimental FW and the theoretical one would be between -10% and +10%.⁷⁸

1.3. Aims.

The main objective of this research is the synthesis and characterization of new aluminium derivatives $[AlCl_xMe_y(OAr)_z]_n$ and aluminium-alkali metal heterometallic compounds $[AlMMe_x(OAr)_y]_n$ that can be active catalysts in functionalized monomers polymerization reactions. In particular, ring opening polymerization processes of cyclohexene oxide (CHO) and L-lactide, together with acrylate polymerization will be studied.

$[AlCl_xMe_{3-x}]_n$ and phenols with functional groups would be used as starting reagents. Four different substituted phenols will be the ligand precursors: 2,6-dimethoxyphenol, 3,5-dimethoxyphenol, pentafluorophenol and the bulky 2,6-bis(diphenylmethyl)-4-*tert*-buthylphenol, to analyse the

influence of the different substituents in the stability and reactivity of the compounds prepared.

To achieve this goal the following objectives were established:

- $[\text{AlMe}_3]_2$ and $[\text{AlClMe}_2]_2$ will be used as starting reagents in order to study the structural and reactivity differences of the obtained species depending on the aluminium precursor used.
- The effect of the electronic and steric characteristics of the functional groups in the aryloxy ligands in the structural behavior and reactivity of the prepared derivatives will be analysed.
- The catalytic activity of the synthesized compounds will be studied in polar monomer polymerization processes such as cyclohexene oxide, L-lactide, methyl methacrylate or glycidyl methacrylate. Besides, the differences in the polymerization mechanisms between homo and heterometallic species will be examined.

Structural determination of the crystalline structures and their detailed analysis of interactions are also an essential part of this research. Likewise the structural determination of such compounds in solution is also crucial. As well, the final polymers structure will be checked.

In this Thesis the experimental results are reported as follows:

- Chapter 1 is focused on the synthesis and characterization of organoaluminum species with functionalized aryloxy ligands. At the beginning an introduction with our previous work is presented and then the results of our studies are given.

- Chapter 2 is focused on the synthesis and characterization of alkali metal homometallic compounds and alkali metal-aluminium heterometallic species. A detailed description of the structures in solution and in the solid state is provided. This chapter concludes with an analysis of the influence of the nature of the alkali metal and the ligands on the chemical and structural properties of the derivatives prepared.

- Chapter 3 reports the results on polymerization processes of CHO, L-lactide, GMA and MMA. At the end of the chapter is presented a preliminary study of CO₂ activation.

- In the Experimental section, the conditions of the work and the synthesis of all the compounds and the polymerization processes procedure are described.

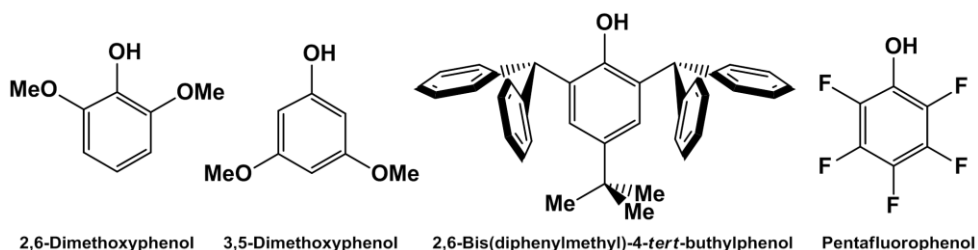
- After the conclusions and summary, two supporting information sections called Anexo I, including the NMR spectra, and Anexo II, containing DOSY-2D experiments, are included.

2. Results and discussion.

At the time of the beginning of this experimental work, in the literature there were very few examples of aluminium aryloxide compounds with functional groups within the ring. Mainly there were examples where either no substituents or alkyl substituents in the ring.⁷⁹⁻⁸³ Hence, we focused our interest on organoaluminum derivatives with different functional groups in the aryloxide ring.

In previous studies in our research group we had prepared aluminium complexes with good catalytic properties using the ligand 3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxide, so we decided extend our studies to other phenols with functional groups with different electronic and steric characteristics, placed in different positions of the ring with the aim of analysing their influence in the compounds nuclearity, chemical behaviour and catalytic activity. The chosen phenols as starting reagents are the ones shown in the figure S.1, that bear electron donors substituents (2,6-dimethoxyphenol and 3,5-dimethoxyphenol), electron donors bulky substituents (2,6-bis(diphenylmethyl)-4-*tert*-butylphenol), or electron withdrawing substituents (pentafluorophenol).

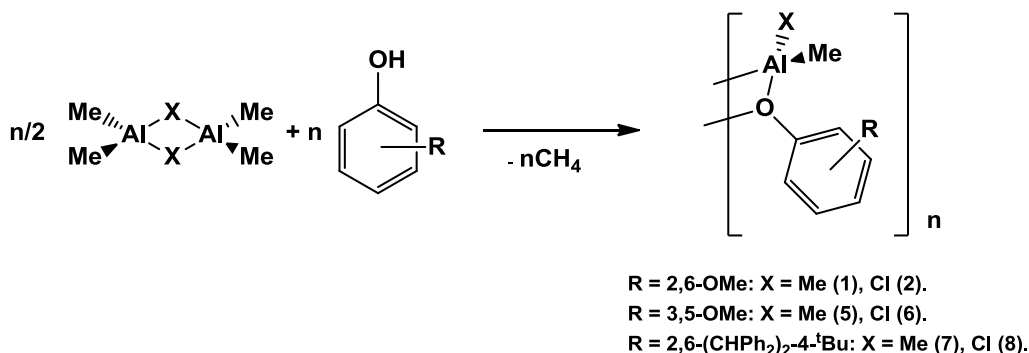
Figure S.1. Ligand precursors.



2.1. Organoaluminum compounds.

Aluminium complexes with aryloxy ligands were prepared in order to obtain efficient catalysts for ROP processes. Three different phenols were used as prolignands, 2,6-dimethoxyphenol, 3,5-dimethoxyphenol and 2,6-bis(diphenylmethyl)-4-*tert*-butylphenoxide. Aluminium derivatives were prepared by the reaction of the prolignand with the adequate aluminium precursor. These reactions were carried out in toluene at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ as shown in scheme S.1.

Scheme S.1. Synthesis of compounds **1**, **2**, **5**, **6**, **7** and **8**.



All complexes were characterized by multinuclear NMR spectroscopy and elemental analysis except for **6**. ^1H and ^{13}C experiments were recorded for compounds **1**, **2**, **5**, **6**, **7** and **8**. All of them show signals at negative values that correspond to the Me groups bonded to aluminium (Table S.1). For **2** and **6** two signals appear, in the first case this is due to the presence of two stereoisomers and for **6** to the possible formation of species with nuclearity bigger than two.

From the values of the methyl groups chemical shifts we can conclude that in the compounds with chloride ligands, $[\text{AlMeCl}(\text{OAr})]_2$, the aluminium

atom has a stronger acid character than in the derivatives $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ when the substituents in *ortho*- positions are OMe. However, the opposite behaviour is observed when the substituents in *ortho*- are the CHPh_2 bulky groups (Table S.1).

Table S.1. $^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 .

| Compound | Al-Me - δ (ppm) |
|----------|------------------------|
| 1 | -0.27 |
| 2 | -0.16/-0.10 |
| 5 | -0.20 |
| 6 | -0.53/-0.28 |
| 7 | -0.66 |
| 8 | -1.42 |

Compounds **1**, **2**, **5** and **7** were crystallized in toluene. Solid state structures of $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**1**), $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**2**), $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**5**) and $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (**7**) could be obtained by X-ray diffraction studies (Figures S.2-S.5, all the ortep figures in this thesis show ellipsoids with 30% of probability).

Figure S.2. ORTEP plot of $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**1**).

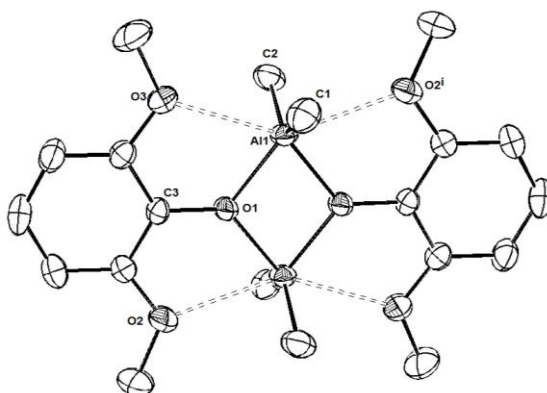


Figure S.3. ORTEP plot of $[\text{AlClMe}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**2**): a) isomer at 66.5 %. b) isomer at 33.5 %.

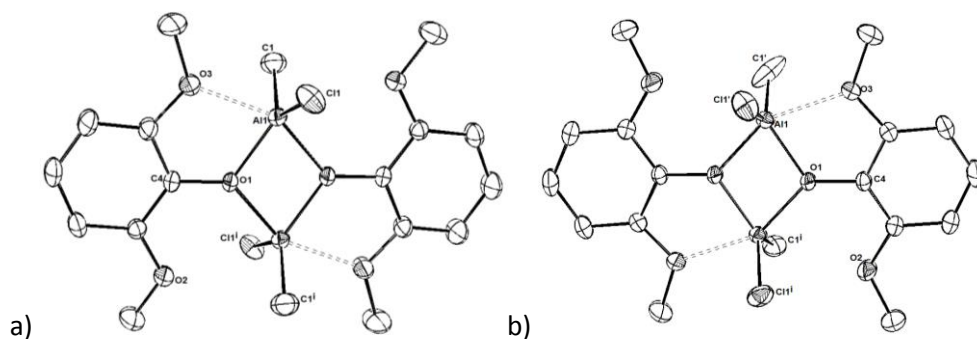


Figure S.4. ORTEP plot of $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**5**).

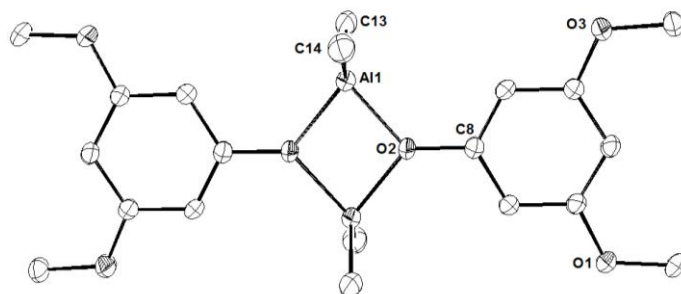
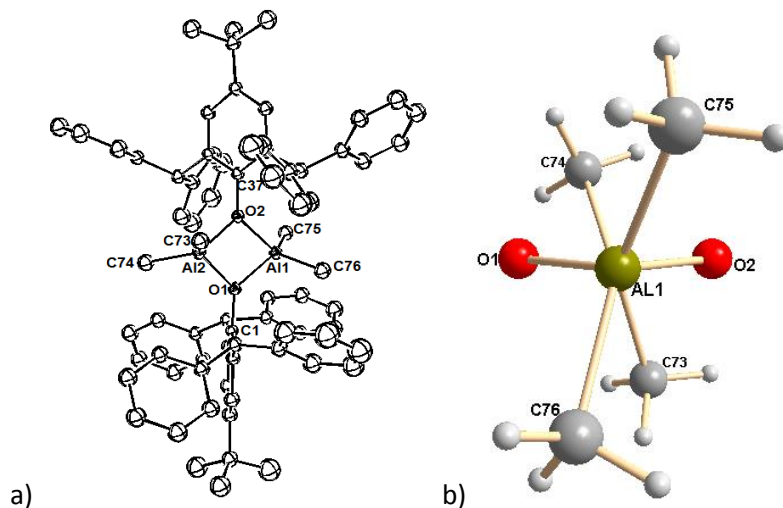


Figure S.5. ORTEP plot of $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]_2$ (**7**).

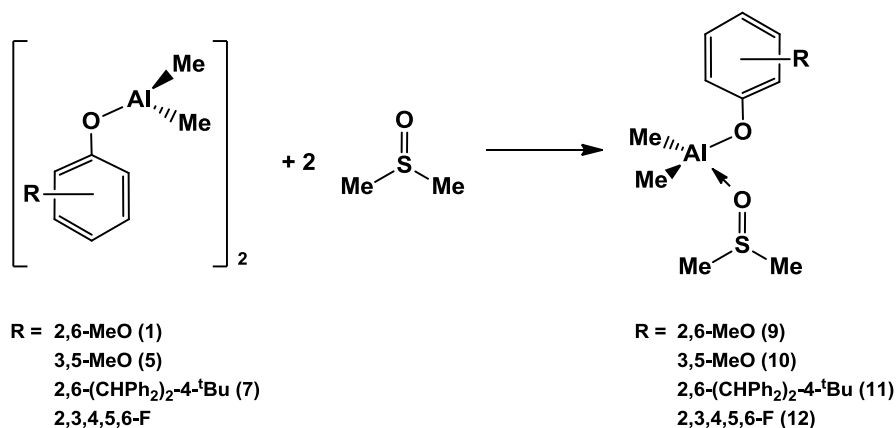


As shown in the figures, in all cases the central core Al_2O_2 is coplanar to the phenyl rings. Also, in all cases dinuclear structures were observed with the aryloxy groups as bridging ligands between the aluminium metals. Compounds **5** and **7** show a tetrahedral environment for the aluminium atoms, however **1** shows a pseudooctahedral environment and **2** a pentacoordinated aluminium atom, due to the presence of an interaction between the OMe groups and the aluminium. It is noteworthy to observe that **2** crystallized as a mixture of two stereoisomers.

DOSY-2D experiments showed that compounds **7** and **8** are mononuclear in solution which would imply that the aluminium atom is tricoordinated (Anexo II). In all the other cases the species keep their nuclearity.

To study the effect of the presence of a donor solvent, the reaction of compounds **1**, **5**, **7** and $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ with DMSO at room temperature in toluene was performed that led to the formation of the species **9**, **10**, **11** and **12** (Scheme S.1b).

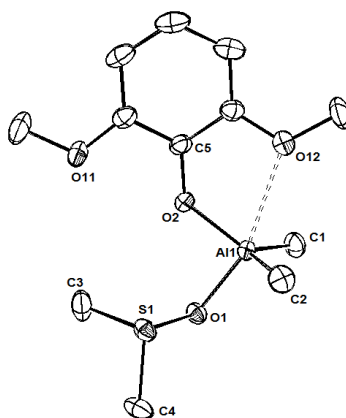
Scheme S.1b. Synthesis of complexes **9-12**.



Complex **9** was characterized by elemental analysis and all of them by multinuclear NMR spectroscopy. The NMR studies show that compounds with electron donor substituents in *ortho*- positions present an aluminium atom with higher acid character than its precursors, however with *meta*-substituents this acidity decrease. Meanwhile, the complexes with electron withdrawing substituents preserve their acidity. Hence, for these species, the derivatives with electron donors substituents are the ones with higher acid character in the aluminium atom, $11 > 9 \approx 10 > 12$. An explanation for this behaviour could be the existence of an electronic density back donation to the aluminium atom through an $\text{Al}\cdots\text{F}$ interaction.

Compound **9** was crystallized in toluene and its solid state structure could be obtained by X-ray crystallography (Figure S.6).

Figure S.6. ORTEP plot of $[\text{AlMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}(\text{dmsO})]$ (**9**).



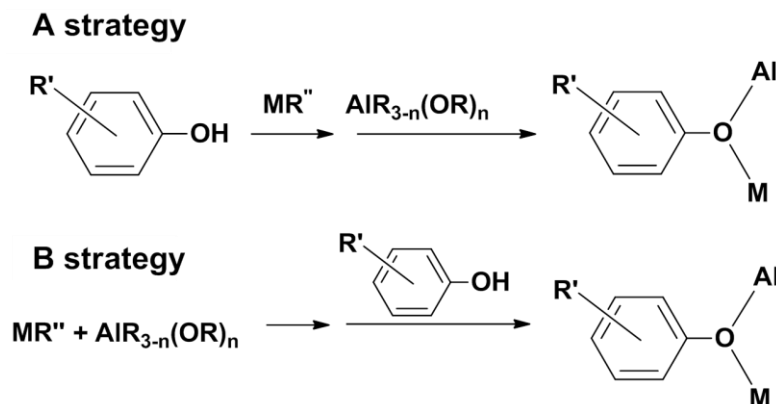
Besides of being a mononuclear compound, an interesting feature of this compound is that the aluminium atom shows a pentacoordinated environment.

2.2. Alkali metal aluminate compounds: synthesis and characterization.

Alkali metal-aluminium compounds with ligands bearing an O-donor atom are known, however there are not many examples.^{51,55} This kind of compounds have shown to be very useful in several applications, for instance, in polymerization of polar monomers, in particular it is very interesting their catalytic activity in the anionic polymerization of acrylates.^{39,84}

There are two possible ways for the synthesis of these heterometallic derivatives (Scheme S.2). The A strategy consists of the generation of an intermediate by reaction of a phenol and an alkali metal alkyl compound and then an aluminium precursor is added. The B strategy implies the generation of an intermediate starting from an aluminium precursor and an alkali metal alkyl derivative and then the phenol is added.

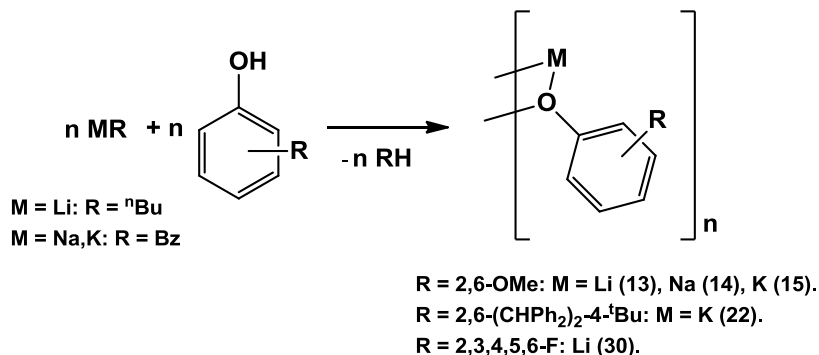
Scheme S.2. Strategies for the synthesis of alkali metal aluminates compounds.



Following the A strategy, alkali metal-aluminium heterometallic species with aryloxy ligands were prepared. The phenols used as proligands are 2,6-dimethoxyphenol, 2,6-bis(diphenylmethyl)-4-*tert*-butylphenoxide and pentafluorophenol. All the reactions were carried out in toluene at -78°C .

First at all, the alkali metal derivatives were synthesized by the reaction of the proligand with the adequate alkali metal precursor as shown in scheme S.3.

Scheme S.3. Synthesis of compounds **13**, **14**, **15**, **22** and **30**.



Preparation of complexes **13**, **14**, **15**, **22** and **30** was confirmed by multinuclear NMR spectroscopy and elemental analysis. The solid state structures of $[\text{Li}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (**13**), $[\text{Na}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (**14**) and $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_6$ (**30**) (Figures S.7-S.9) were analysed by single crystal X-ray diffraction.

Figure S.7. ORTEP plot of $[\text{Li}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (**13**). a) Front view. b) Side view.

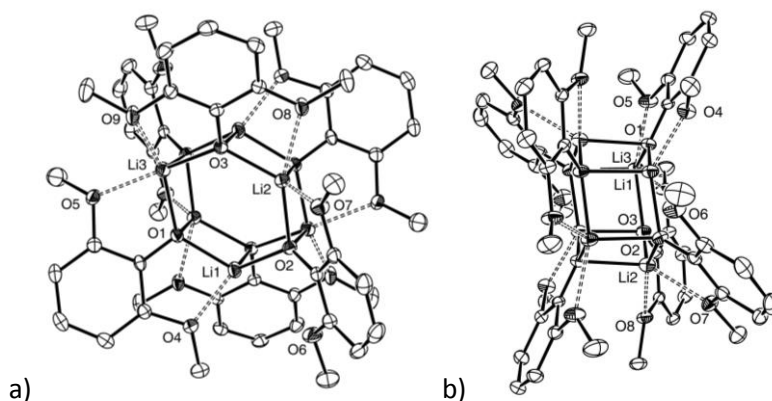


Figure S.8. ORTEP plot of $[\text{Na}\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_6$ (**14**). a) Front view. b) Side view.

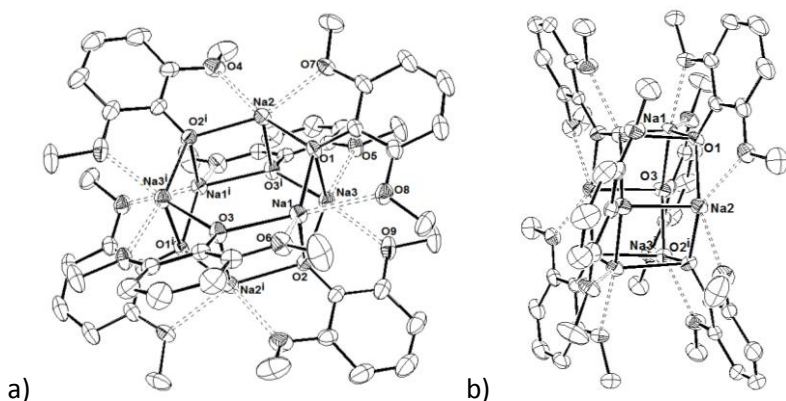
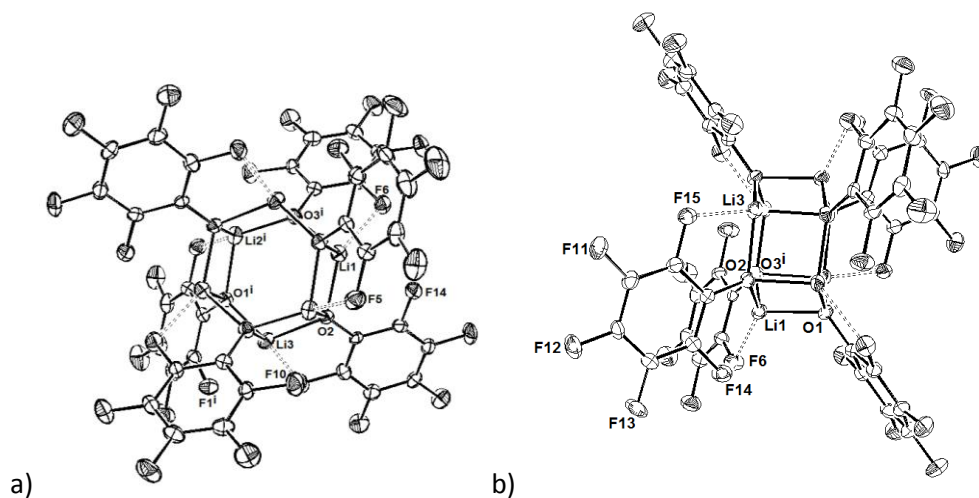


Figure S.9. ORTEP plot of $[\text{Li}\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_6$ (**30**). a) Front view. b) Side view.



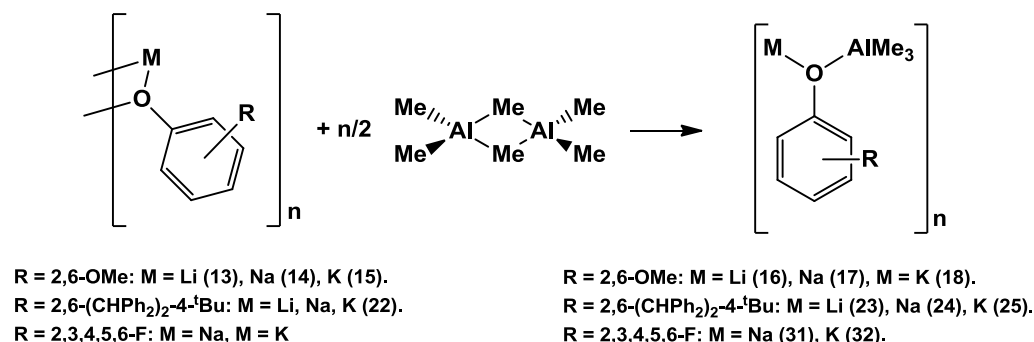
In all cases these compounds shown hexanuclear structures in the solid state, where aryloxy groups act as bridging ligands between alkali metals. The three structures exhibit a central hexagonal prism core generated by the stacking of two hexagonal rings. Also, it is noteworthy that the core of each structure is stabilized by the interaction of the *ortho*- ligands with the alkali metals. However the number of interactions varies depending on the compound, for example, complex **14** shows two methoxy interactions per

ligand, but in **13** there is one ligand with only one methoxy interaction, and compound **30** present only one *ortho*- fluor interaction per ligand.

DOSY-2D experiments have shown that compound **13** is hexanuclear in solution, nevertheless **14** and **15** species are trinuclear in solution (Anexo II).

Once the alkali metal precursors were prepared, the synthesis of alkali metal-aluminium compounds was performed by the reaction of these alkali metal species with the adequate aluminium precursor. If the aluminium compound was trimethylaluminum the species obtained were $[\text{AlMMe}_3(\text{OAr})]_n$, as show in scheme S.3.

Scheme S.3. Synthesis of compounds **16**, **17**, **18**, **23**, **24**, **25**, **31** and **32**.



All compounds were characterized by ^1H and ^{13}C NMR. For all complexes a signal at negative values is observed corresponding to the methyl groups bonded to aluminium.

Solid state structures of $[\text{AlLiMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_3$ (**16**), $[\text{AlNaMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**17**) and $[\text{AlKMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (**18**) could be determined by X-ray diffraction studies (Figures S.10-S.12).

Figure S.10. ORTEP plot of $[\text{AlLiMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_3$ (**16**). a) Front view. b) Side view.

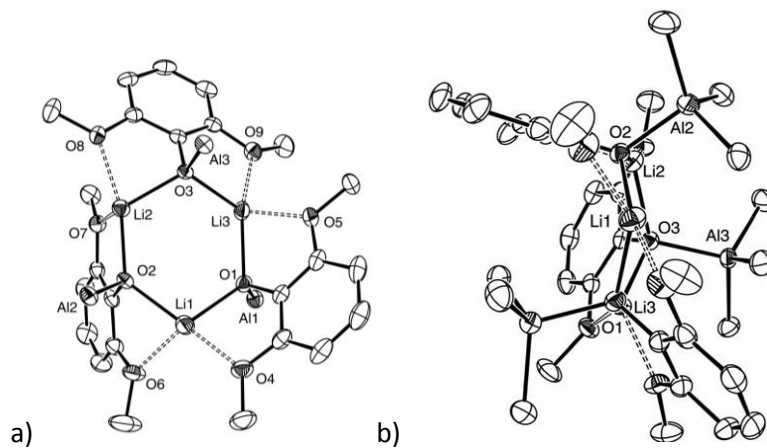


Figure S.11. ORTEP plot of $[\text{AlNaMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ (**17**).

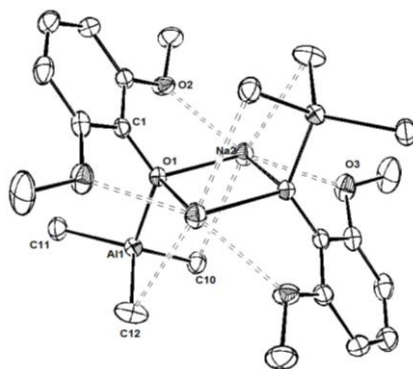
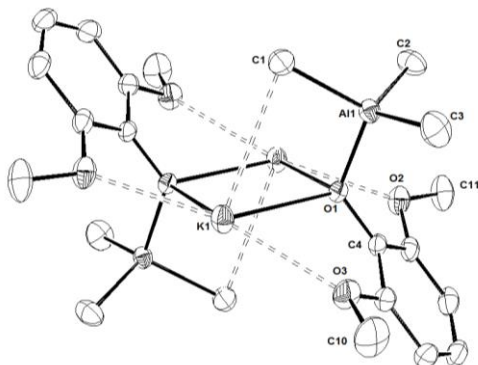


Figure S.12. ORTEP plot of $[\text{AlKMe}_3\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (**18**).

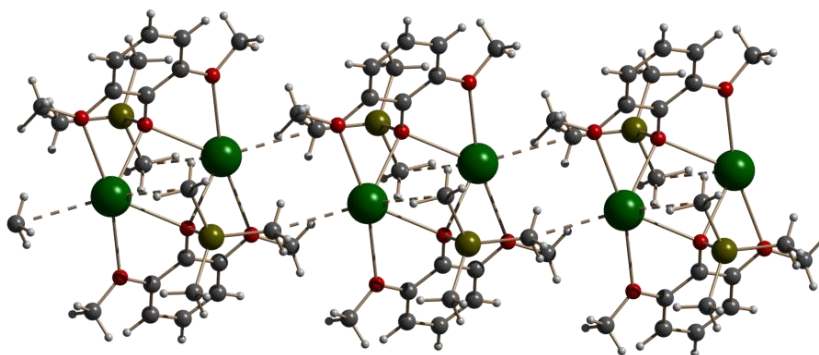


It is noteworthy to point out that depending on the alkali metal the solid state structure isolated is different. The lithium complex **16** shows a Li_3Al_3 heterohexametallic structure with a central hexagonal ring Li_3O_3 . This structure can be considered as derived from one Li_3O_3 face sliced from the cage present in the structure of **13**, being cleaved by the AlMe_3 Lewis acid. The lithium atoms are linked by oxygen atoms from the aryloxy groups that simultaneously bridge the tetracoordinated aluminium centres. The tetrahedral coordination environment of the lithium centres is completed by two donor interactions with OMe groups in a similar way as in **13**. However, the solid structure of compound **17** reveals a tetrametallic Na_2Al_2 derivative, showing a central Na_2O_2 square plane core. In this case the sodium atoms are stabilized not only by OMe interactions, but also by two intra and one intermolecular Al-Me \cdots Na interactions.

Compound **18** shows a structure analogous to **17**. The coordination sphere of potassium is stabilized by OMe interactions and by Al-Me \cdots K interactions, but their disposition is different than in **17**. Here potassium presents an intramolecular interaction very close to C1 (3,209(3) Å), however the distance with C2 is longer (3,781 Å). Nevertheless, the intermolecular interaction with an adjacent C2 is very strong (3,178(3) Å), so in the crystal packing the Al_2K_2 units are arranged as a coordination polymer *via* Al-Me \cdots K intermolecular interactions (Figure S.13). It is important to know that in a CSD⁴⁴ search for molecules with Al-Me \cdots K interactions only two compounds appear.^{70,85}

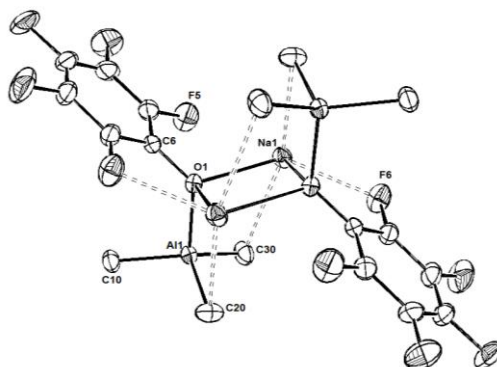
Interestingly, the K \cdots K distance in this species (4,1227(13) Å) is much shorter than the one observed in potassium metal (4,54 Å).⁸⁶

Figure S.13. Packing in the solid state for $[\text{AlKMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_n$ (**18**).

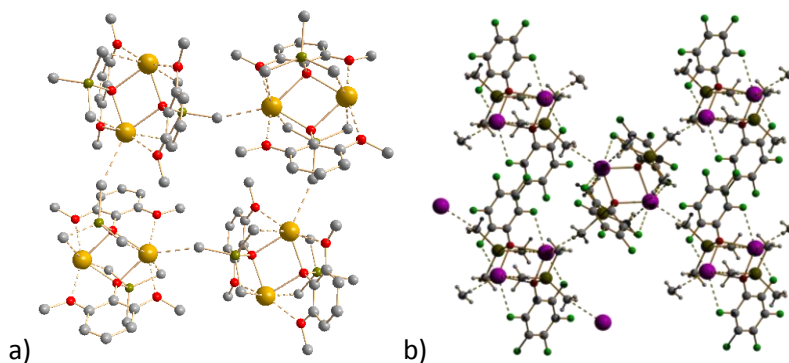


The structure of compound **16** in solution is not the same as in solid state. As such, in the crystal structure, two types of non-equivalent environments for the aluminium atoms are present. One AlMe_3 group is placed in one direction with respect to the boat disposition of the Li_3O_3 core, while two AlMe_3 groups are located in the opposite direction. However in the ^1H -NMR spectrum in toluene- d_8 only one resonance at -0.81 ppm for the corresponding protons is observed. This behaviour suggests a dynamic equilibrium that renders all the Me groups bonded to the aluminium equivalent. In order to study this behaviour, a variable temperature ^1H -NMR experiment was performed. At -40 °C, the spectrum exhibits two signals at -0.42 ppm and -0.94 ppm, with an integration ratio of 2:1. DOSY-2D spectra (Anexo II) and DFT calculations were carried out and all these experiments suggested that in solution compound **16** was a tetrametallic compound with the molecular formula $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$.

The solid state structure of the aluminium-sodium heterometallic derivative $[\text{AlNaMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ (**31**) (Figure S.14) was also determined by single crystal X-ray diffraction.

Figure S.14. ORTEP plot of $[\text{AlNaMe}_3\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ (**31**).

As shown, **31** is an isostructural compound to **17**. Sodium atoms are stabilized just by one interaction with an *ortho*-fluor atom in **31** and by interactions with two *ortho*-methoxy groups in **17**. However, there is a difference in the packing in layers (Figure S.15), because the Al-Me \cdots Na interaction is much stronger in **31** ($d_{\text{Na}\cdots\text{C}} = 3.038(3)$ Å (**17**) and $2.745(2)$ Å (**31**)).

Figure S.15. Crystalline packing of: a) **17**. b) **31**.

For the derivatives prepared with the bulky aryloxide ligand, the heterometallic species $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**23**) and $[\text{AlNaMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**24**) were also characterized in the solid state by X-ray diffraction (Figures S.16-S.17).

Figure S.16. ORTEP plot of $[\text{AlLiMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**23**). a) Front view. b) Packing.

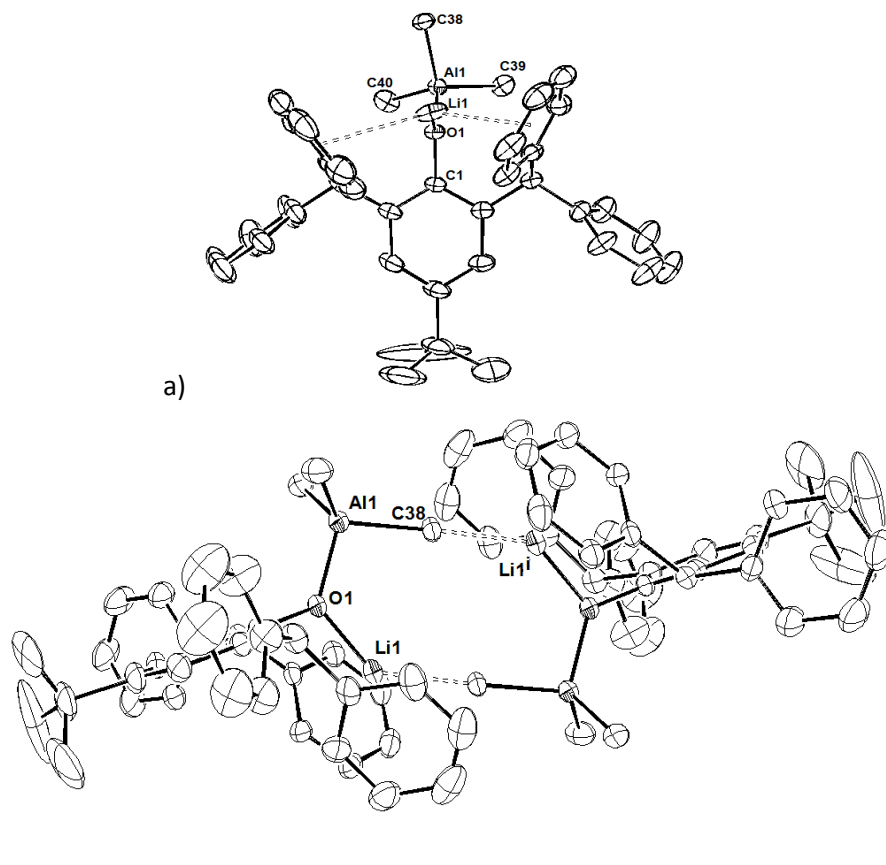
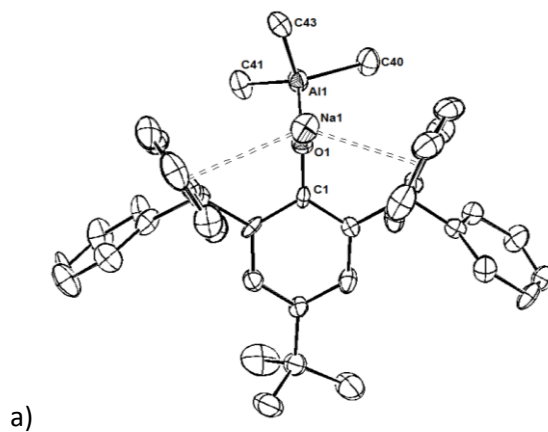
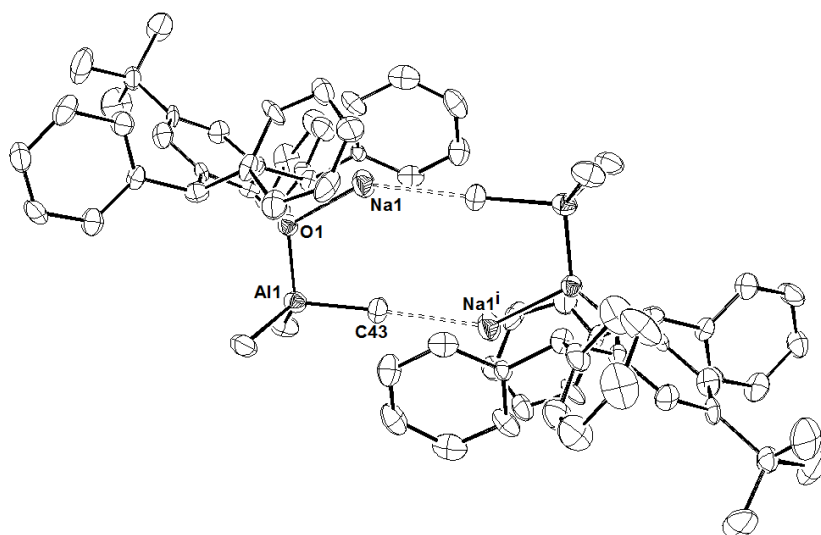


Figure S.17. ORTEP plot of $[\text{AlNaMe}_3\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}]$ (**24**). a) Front view. b) Packing.





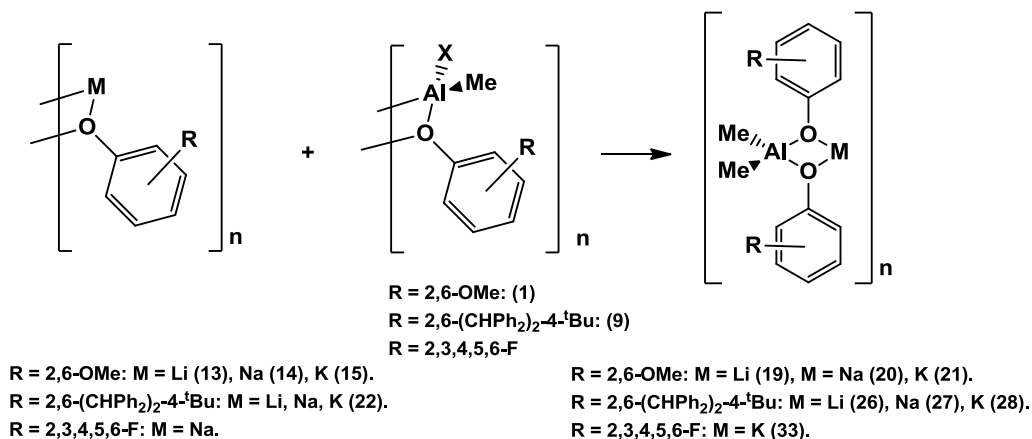
b)

Compounds **23** and **24** are isostructural as is shown in figures S.14 and S.15, and the most important feature is that both are heterobimetallic due to the bulky aryloxy ligands. Alkali metals are stabilized by π interactions with two phenyl groups of the ligand. Also, DOSY-2D experiments shown that **23**, **24** and **25** keep their nuclearity in solution (Anexo II).

The structures of the $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ compounds prepared can be described as containing a M_nO_n unit that acts as a carrier of the AlMe_3 moieties. In these compounds looks as if the $[\text{AlMe}_3]_2$ precursor has been fragmented in two AlMe_3 units by the presence of O-donor species such as the aryloxy groups, as often described in ether chemistry.^{8,87,88}

On the other hand, when we changed the aluminium precursor from trimethylaluminum to the previously synthesized compounds $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_n$, in the reaction with the metallated phenols, the alkali metal-aluminium heterometallic species $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ were obtained (Scheme S.4).

Scheme S.4. Synthesis of compounds **19**, **20**, **21**, **26**, **27**, **28** and **33**.



All complexes were characterized by elemental analysis and NMR spectroscopy. In the ^1H -NMR spectra in C_6D_6 , compounds **19**, **20** and **21** show a resonance for the methyl groups bound to aluminium at similar values (δ ca. -0.50), indicating an analogous electronic environment for those methyl groups in the three compounds. The other hydrogen atoms in the structure appear also at similar chemical shifts for the three derivatives (δ 3.35-3.40 (OMe range), 6.23-6.30 (*m*-OAr-H range) and 6.48-6.56 (*p*-OAr-H range)). These data suggest that the methyl groups have the same acidic character in these compounds and the different alkali metals have a little effect on the shielding of those protons. However, it is noteworthy that for complexes **26**, **27** and **28** the methyl groups bound to aluminium appear at positive chemical shifts values and at similar values (δ ca. 0.20). Again the three compounds show an analogous electronic environment for those methyl groups, but very different acid character in comparison with the complexes with methoxyde substituents. For the compound with electron withdrawing substituents (**33**) the methyl groups appear at an intermediate value $\delta = -0.18$ ppm.

The derivatives $[\text{AlLiMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (**19**), $[\text{AlNaMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (**20**) and $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_n$ (**21**) were also characterized by X-ray crystallography (Figures S.18- S.20).

Figure S.18. ORTEP plot of $[\text{AlLiMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (**19**). a) Front view. b) Side view.

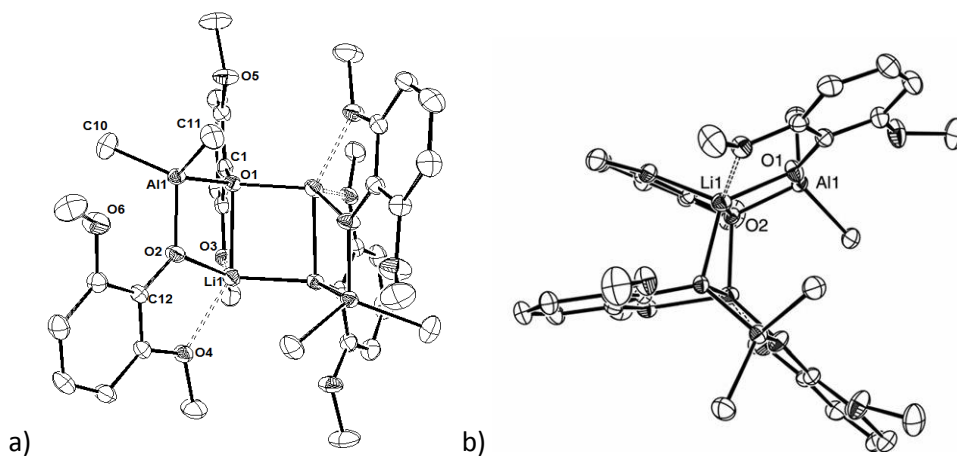


Figure S.19. ORTEP plot of $[\text{AlNaMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (**20**). a) Front view. b) Side view.

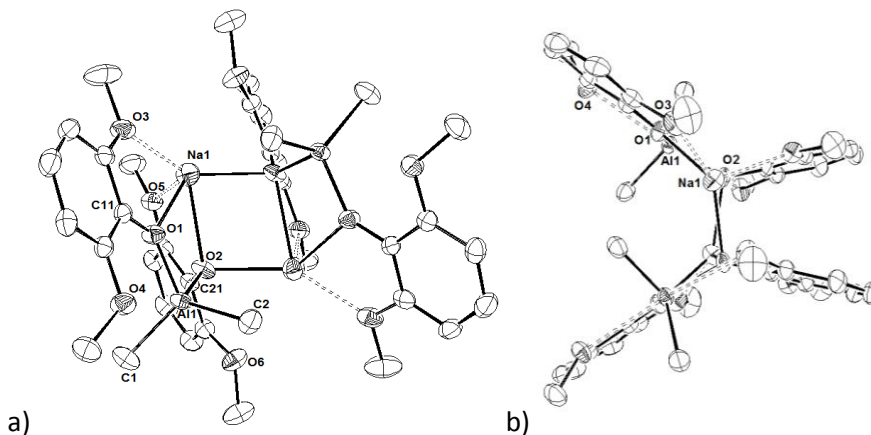
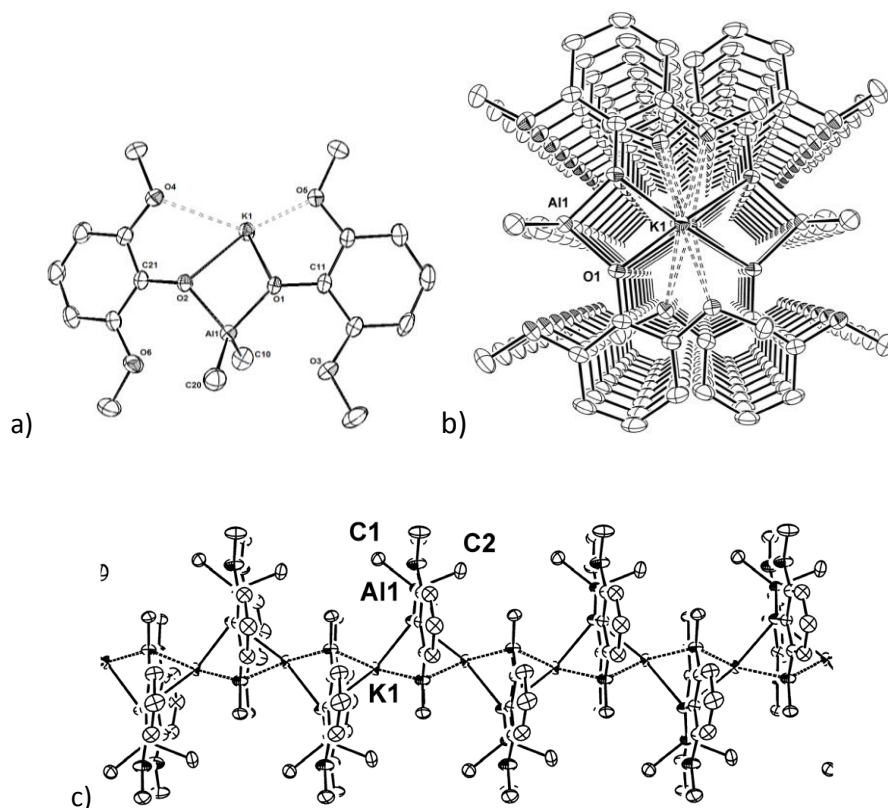


Figure S.20. ORTEP plot of $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_n$ (**21**). a) isostructural unit. b) along *b*-axis view. c) along *c*-axis view.



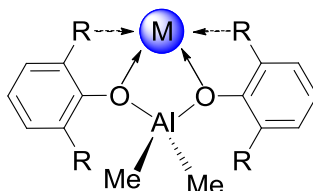
We can observe in **19** and in **20** that OMe groups in *ortho*- positions stabilize the coordination sphere of the alkali metal.

For **21** the phenyl groups are almost coplanar to the central core and a polymeric structure is generating in the packing due to the interaction between potassium atoms. The K...K distance (3,6673 Å) is shorter than the one in potassium metal and much shorter than the sum of van der Waals radius of both atoms ($r_{\text{vdW}} = 2,75$ Å).^{86,89} In fact, this value is typical for dinuclear compounds (Search in CSD).⁴⁴

In the series of compounds $[\text{AlMMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (M = Li (**19**), Na (**20**), K (**21**)) the asymmetric units are isostructural. For the three

derivatives, bond distances and angles within this fragment are very similar. The main changes amongst the three are the modification of the dihedral angles between the phenyl groups and the AlO_2 central core to accommodate the different sizes of the alkali ion. Hence, in these structures it can be considered that the aryloxy groups bind to aluminium until coordinative saturation, giving the $\{\text{AlMe}_2(2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2\}^-$ moiety (Figure S.21). This anion satisfies the coordinative needs of the approaching alkali metal cation and can be described as a claw which fixes the alkali metals to the framework by the aryloxy oxygen atoms while the methoxy groups help to stabilize the coordination sphere of the alkali metals.

Figure S.21. Asymmetric units of **19**, **20** and **21**.



DOSY-2D studies have shown that compound **19** is also tetrametallic in solution, while **20** and **21** (in THF) species are heterobimetallic in solution (Anexo II).

Interestingly, compounds **18** and **21** are the first crystalline potassium–aluminium derivatives where the metals are connected by aryloxy bridges published in the literature.

Finally, the solid state structures of $[\text{AlNaMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**27**) and $[\text{AlKMe}_2\{2,6\text{-(CHPh}_2)_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**28**) (Figures S.22- S.23) were also obtained by a X-ray diffraction study.

Figure S.22. ORTEP plot of $[\text{AlNaMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**27**).

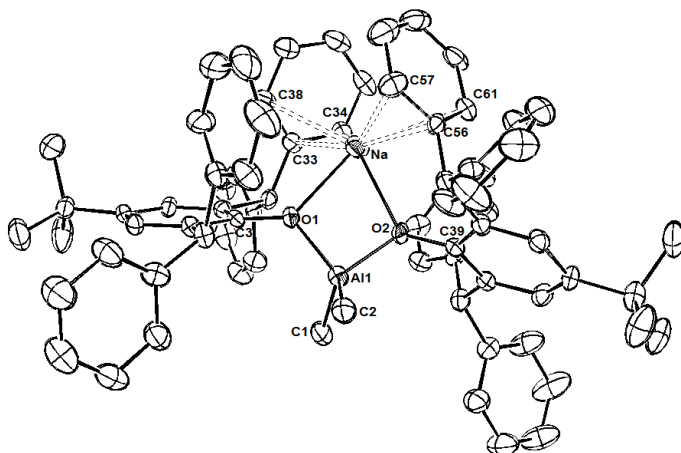
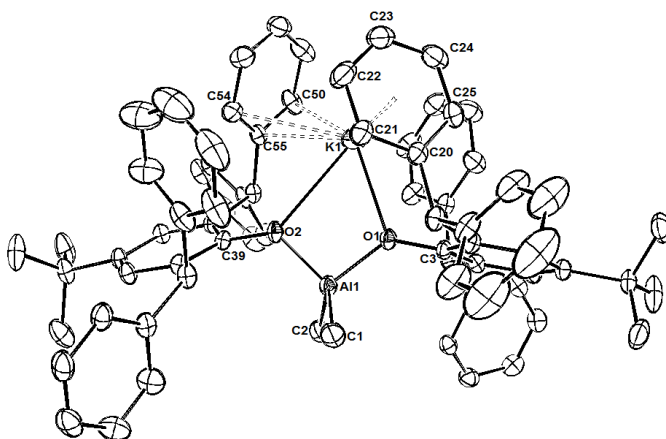


Figure S.23. ORTEP plot of $[\text{AlKMe}_2\{2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]$ (**28**).



Compounds **27** and **28** are heterobimetallic in solid state, as can be expected due to the presence of the bulky aryloxy groups. Alkali metals have a tetracoordinated environment, as such show two π interactions with the phenyl groups and two bonds with the oxygen of the aryloxy groups. The same behaviour is observed in the series of compounds $[\text{AlMMe}_2\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Li}$ (**19**), Na (**20**), K (**21**)) is shown for **26-28**, in this case, the claw is the $\{\text{AlMe}_2(2,6-(\text{CHPh}_2)_2-4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O})_2\}^-$ moiety.

As well, DOSY-2D experiments have shown that complexes **26**, **27** and **28** are heterobimetallic species in solution.

The synthesis of this family of homo and heterometallic aluminium and alkali metal compounds allows us to perform an analysis of the influence of the stoichiometry, nature of the ligands and the metal in their chemical behaviour.

An important chemical characteristic of the heterometallic species described in this section is the acidity of the aluminium-methyl bonds. We can obtain information on the acidity of this group analysing its chemical shift value in the NMR spectra. In table S.2 the values for all the heterometallic compounds described in chapter 2 are displayed.

Table S.2. ^1H -NMR in C_6D_6 data.

| Compound | Functional group | AlMe_n | Metal | Al-Me - δ (ppm) |
|-----------|--|-----------------|-------|------------------------|
| 16 | 2,6-MeO | AlMe_3 | Li | -0.67 |
| 17 | 2,6-MeO | AlMe_3 | Na | -0.58 |
| 18 | 2,6-MeO | AlMe_3 | K | -0.59 |
| 19 | 2,6-MeO | AlMe_2 | Li | -0.50 |
| 20 | 2,6-MeO | AlMe_2 | Na | -0.49 |
| 21 | 2,6-MeO | AlMe_2 | K | -0.50 |
| 23 | 2,6-(CHPh_2) ₂ -4- ^tBu | AlMe_3 | Li | -0.51 |
| 24 | 2,6-(CHPh_2) ₂ -4- ^tBu | AlMe_3 | Na | -0.39 |
| 25 | 2,6-(CHPh_2) ₂ -4- ^tBu | AlMe_3 | K | -0.32 |
| 26 | 2,6-(CHPh_2) ₂ -4- ^tBu | AlMe_2 | Li | 0.23 |
| 27 | 2,6-(CHPh_2) ₂ -4- ^tBu | AlMe_2 | Na | 0.20 |
| 28 | 2,6-(CHPh_2) ₂ -4- ^tBu | AlMe_2 | K | 0.18 |
| 31 | 2,3,4,5,6-F | AlMe_3 | Na | -0.65 |
| 32 | 2,3,4,5,6-F | AlMe_3 | K | -0.24 |
| 33 | 2,3,4,5,6-F | AlMe_2 | K | -0.18 |

It is noteworthy to note that for compounds with AlMe_3 moieties $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ (**16**, **17**, **18**, **23**, **24**, **25**, **31** and **32**) the methyl groups shows a less acidic character than those with AlMe_2 moieties $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ (**19**, **20**, **21**, **26**, **27**, **28** and **33**), as expected considering the different electronic nature of a methyl ligand and an aryloxy ligand.

In relation to the influence of the aryloxy ligand nature, it could be expected that the aryloxydes with electron withdrawing substituents will show a higher acidic character than the ones with donor substituents. In fact the pK_a for pentafluorophenol is significantly lower, 5.8, than for the unsubstituted phenol, around 10. On their part, alkyl or methoxy substituents inflict a very small variation in the pK_a values and aryloxydes with those substituents show pK_a values close to 10.^{90,91} In this context, although the 2,6-(MeO)₂C₆H₃OH and 2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBu-C₆H₂OH should present similar pK_a values, there is a big difference in the chemical shift values of the methyl groups for compounds **16** and **23**, so this difference cannot be attributed to the phenol precursor acidity. However, a significant difference between the compounds with these two different ligands is the presence or not of interactions between the aluminum and the substituents in *ortho*- positions. As such, compounds **16-21** show Al-OMe interactions while **23-28** does not have any interactions between the aluminum and the substituent in *ortho*- due to the steric hindrance of the ligands. So we can suggest that in these compounds the acidity of the methyl groups bonded to the aluminum is more affected by the interactions between the substituents and the aluminium atom, together to steric effects, than the acidity by itself of the phenol precursor.

In fact, within the pentafluorophenoxide compounds we found an unexpected behaviour and **31** shows a similar chemical shift value to **16** even though the pK_a value of the phenol precursors are very different. This effect

can be attributed to the back donation from the fluor substituent to the aluminum atom.

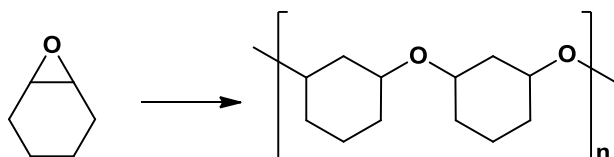
Looking at the metal influence, compounds with AlMe_3 moieties, $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$, present a stronger acid character in the methyl groups bonded to the aluminum atoms when the alkali metals are potassium or sodium than when is lithium.

Finally, in derivatives with AlMe_2 moieties the $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ fragment seems not to be electronically affected by the alkali metal nature, so the acidity of the methyl groups bonded to the aluminum atoms is similar in all cases.

3. Catalytic activity.

3.1. Ring Opening Polymerization (ROP) of cyclohexene oxide (CHO).

Scheme S.5. Polymerization of CHO.



In our research group, we have studied the ring opening polymerization processes (ROP) processes of cyclohexene oxide (CHO) using as catalysts aryloxide species with electron withdrawing substituents CF_3 in *meta*-positions: $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$, $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]$ and $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_2]_2$ (Table S.3).³² These studies revealed that these derivatives very active catalysts in these processes.

Table S.3. Results of the CHO ROP processes. Ar = 3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$.

| Compound ^a | Yield (%) | M_n (g/mol) ^e | M_w/M_n ^e |
|--|-----------------|----------------------------|------------------------|
| $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2]$ | 75 ^b | 53851 | 1.8 |
| $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ $[\text{AlMe}(\text{OAr})_2]$ | 83 ^c | 36048 | 1.8 |
| $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ $[\text{AlMe}(\text{OAr})_2]_2$ | 95 ^d | 45045 | 1.7 |

^a Polymerization conditions: t = 30 min and rate cat./CHO = 1/2000. ^b 36.0 μmol cat. ^c 19.0 μmol cat. ^d 13.3 μmol cat. ^e Obtained by GPC.

With these results in mind we have checked the activity of the complexes **1**, **2**, **5**, **7**, **8** and $[\text{AlMe}_2\{\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\}]_2$ (Table S.4).

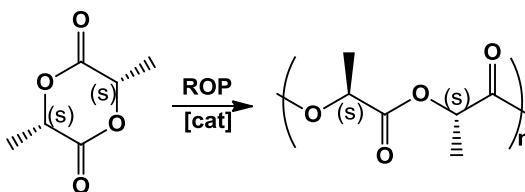
Table S.4. Results of the CHO ROP processes.

| Compound ^a | Yield (%) | M _n calc. ^b (g/mol) | M _n ^b (g/mol) | M _w /M _n ^b |
|--|-----------|--|-------------------------------------|---|
| 1 | 61 | 119730 | 41511 | 2.85 |
| 2 | 50 | 98140 | 40796 | 2.11 |
| 5 | 46 | 90289 | 63756 | 2.28 |
| 7 | 56 | 109917 | 43003 | 2.41 |
| 8 | 61 | 119730 | 30315 | 2.37 |
| [AlMe₂{C₆F₅O}]₂ | 50 | 98140 | 53564 | 2.19 |

^a Polymerization conditions: t = 30 min, 47.57 μmol cat., rate cat./CHO = 1/2000. ^b M_n calc = Mm (CHO) x Yield x ([CHO]/[cat.]). ^c Obtained by GPC.

We can observe that all the complexes are active, have good yields and high molecular weights. The most active are **1** and **8**. Nevertheless, polydispersities are not good, except for compound **2**. The most similar molecular weight to the theoretical one is observed for species **5**. For the other complexes there is a significant difference between the calculated molecular weight and the experimental. This behaviour can be attributed to the possibility that two chains polymerize in each metallic centre or that exist chain transfer reactions that would stop the chain growth before the end of the process.⁹²

3.2. ROP of L-lactide.

Scheme S.6. Polymerization of L-lactide.

L-lactide polymerization processes were carried out for the compounds **1**, **2**, **5**, **7** and **9**, also this study was completed with the use of $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2$ and $[\text{AlMe}_2\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]_2[\text{AlMe}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]$ (Table S.5) as catalysts.

Table S.5. Results of L-lactide ROP processes. Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃.

| Compound | [M ₀]/[cat] -BnOH | t (h) | Conv. (%) | M _n calc. ^b (g/mol) | M _n ^c (g/mol) | M _w / M _n ^c |
|--|----------------------------------|----------|--------------|---|--|---|
| $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ | 100-0 | 19 | 10 | - | - | - |
| $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ | 100-1 | 5 | 92 | 13356 | 17498 | 1.18 |
| $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ $[\text{AlMe}(\text{OAr})_2]$ | 100-0 | 5 | 13 | - | - | - |
| $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ $[\text{AlMe}(\text{OAr})_2]$ | 100-1 | 5 | 92 | 13356 | 14790 | 1.19 |
| 1 | 100-0 | 5 | 86 | 12537 | 15252 | 2.42 |
| 1 | 100-1 | 1.5 | 87 | 12636 | 15996 | 1.36 |
| 2 | 100-1 | 5 | 74 | 10764 | 11573 | 1.14 |
| 5 | 100-1 | 5 | 78 | - | - | - |
| 7 | 100-1 | 5 | 89 | - | - | - |
| 9 | 100-0 | 5 | 96 | 13977 | 13868 | 2.06 |
| 9 | 100-1 | 1.5 | 84 | 12204 | 15265 | 1.32 |

^a Polymerization conditions: 35 μmol cat. , [cat]:[BnOH]:[L-LA] 1:1:100, T = 120 °C. ^b M_n calc = Mm (L-LA) x Conversion x ([L-LA]/[cat]) + Mm (BnOH). ^c Obtained by GPC in THF and corrected with 0.58 factor.^{93,94}

These studies reveal that all the compounds are active catalysts and they have good conversions. Generally, reactions go faster when an initiator is used and polydispersities are also better.

The best polydispersity was obtained for **2**, but the highest conversion was achieved for **9**. In the case of **9** it is noteworthy that even with no initiator the polymerization process occurs. This can be due to the fact that **9** is a mononuclear species with no steric hindrance.

We performed some studies on the mechanism in these L-lactide polymerization processes. These studies show that the polymerization goes by a coordination-insertion mechanism where BnOH interact with the catalyst and then, this species reacts with the L-lactide obtaining PLA.

The same studies were performed with **19**, **20** and **21**, but these heterometallic species showed a very low activity in this process.

3.3. Polymerization of methyl methacrylate (MMA).

The study of the catalytic activity was carried out with the compounds **16**, **19**, **23**, **25**, **26** and **28** in methyl methacrylate polymerization processes (Table S.6).

Table S.6. MMA polymerization.

| Comp ^a | Rate cat/mon | Yield (%) | M _n ^b | M _w ^b | M _w /M _n ^b | [α] _D ^c (%) ^c | [α] _D ^c (%) ^c | Solv | t (day) |
|-------------------|-----------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|---|--|--|------|---------|
| 16 | 1/10 | 86.8 | - | - | - | 31.2 | 65.2 | Tol | 1 |
| 16 | 1/16.7 | 40.7 | 16449 | 22609 | 1.37 | 48.1 | 34.7 | Tol | 1 |
| 16 | 1/10 | 99.9 | - | - | - | 31.0 | 66.1 | Tol | 3 |
| 16 | 1/16.7 | 99.9 | 32805 | 55651 | 1.70 | 50.8 | 31.1 | - | 3 |
| 19 | 1/25 | 3.7 | - | - | - | 28.4 | 68.2 | Tol | 3 |
| 19 | 1/25 | 85.7 | - | - | - | 37.7 | 56.2 | - | 3 |
| 19 | 1/50 | 25.6 | 641901 | 698404 | 1.09 | 33.0 | 63.0 | - | 3 |

^a Polymerization conditions: 0.06 mmol in MMA at RT. ^b Obtained by GPC.

^c Obtained by ¹H-RMN in CDCl₃

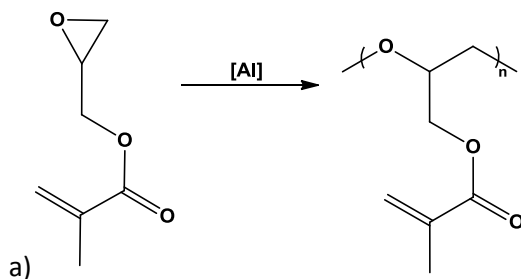
As shown in the table, compound **16** is the most active and converts a 99.9 % after 3 days in a monomer/catalyst rate 10/1 in toluene. Furthermore, the polymer obtained was mainly syndiotactic. However, compound **19** is better catalyst with no toluene, getting low polydispersities and very high molecular weights.

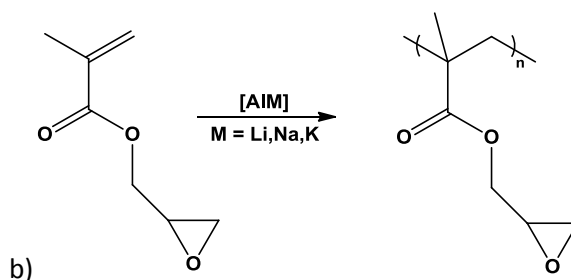
The other compounds were almost inactive catalysts.

3.4. ROP of Glycidyl Methacrylate (GMA).

Glycidyl methacrylate (GMA) has two different functional groups where the polymerization can take place, as shown in scheme S. 7. When we performed the polymerization studies we observed that depending on which catalyst we were using it was possible to selectively polymerize one functional group or the other. As such, homometallic compounds gave as result the polymer resulting from the ROP of the epoxide group but heterometallic catalysts gave polymerization of the acrylate groups (Scheme S.7).

Scheme S.7. Polymerization of GMA using: a) homometallic complexes as catalysts.
b) heterometallic species as catalysts.



**Table S.7.** Results for GMA ROP processes.

| Compound ^a | Rate mon-cat | Conv. (%) | t (min) | M _n calc. ^b (g/mol) | M _n ^b (g/mol) | M _w /M _n ^b |
|-----------------------|--------------|-----------|---------|---|-------------------------------------|---|
| 7 | 500-1 | 6 | 40 | 4253 | 13769 | 1.84 |
| 7 | 300-1 | 24 | 20 | 10212 | 19026 | 1.53 |
| 7 | 100-1 | 72 | 10 | 10235 | 14470 | 1.71 |
| 7 | 100-1 | 77 | 30 | 10946 | 14942 | 1.66 |
| 7 | 100-0.5 | 51 | 30 | 14539 | 21202 | 1.81 |
| 7 | 100-0.25 | 13 | 80 | 7402 | 12123 | 1.44 |
| 8^c | 500-1 | 79 | 60 | 55996 | 30365 | 1.97 |
| 8 | 500-1 | 76 | 40 | 53870 | 33122 | 2.24 |
| 8^c | 300-1 | 83 | 40 | 35315 | 20079 | 1.77 |
| 8 | 300-1 | 85 | 20 | 36166 | 24248 | 2.75 |
| 8 | 100-1 | 90 | 10 | 12794 | 13978 | 2.75 |
| 8 | 100-0.5 | 86 | 30 | 24517 | 18438 | 2.08 |
| 8 | 100-0.25 | 83 | 80 | 47258 | 23264 | 2.08 |

^a Polymerization conditions: 27.86 μ mol cat., 1.9 mL toluene, RT ^b Obtained by GPC. ^c 3.8 mL toluene.

As shown in table S.7, compounds **7** and **8** were the most active catalysts for ROP processes. Interestingly, in the literature there are not any other examples of ROP process at RT with no initiator in only 10 minutes. So, **7** and **8** are the best catalysts described so far for ROP in the case of GMA. This study has been object of a patent. [P201500768]

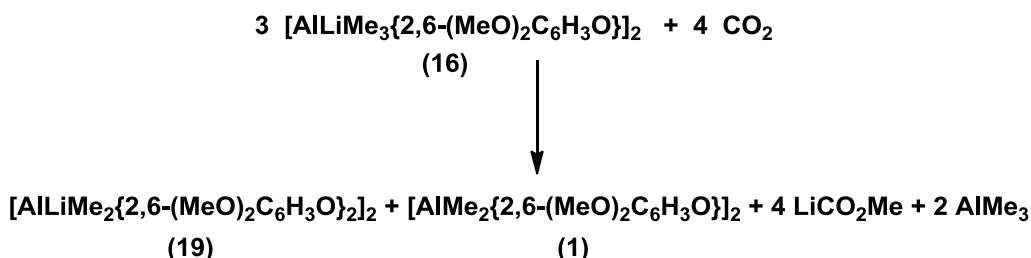
It is observed that compound **8** is more active than **7**. Although, polydispersities are much better for compound **7**, which agrees with the fact that polymerization goes slower, avoiding secondary reactions.

Having in mind all these results we can conclude that aluminium homometallic species are very active catalysts in ROP processes, however aluminium-alkali metal heterometallic complexes are active in acrylate polymerization reactions and almost inactive in ROP processes. This could be attributed to the fact that they have different mechanisms of polymerization. As such, in the literature it has been described that the acrylates polymerization processes with aluminium-alkali metal heterometallic species goes through an anionic mechanism.³⁹

3.5. Preliminary studies of CO₂ activation.

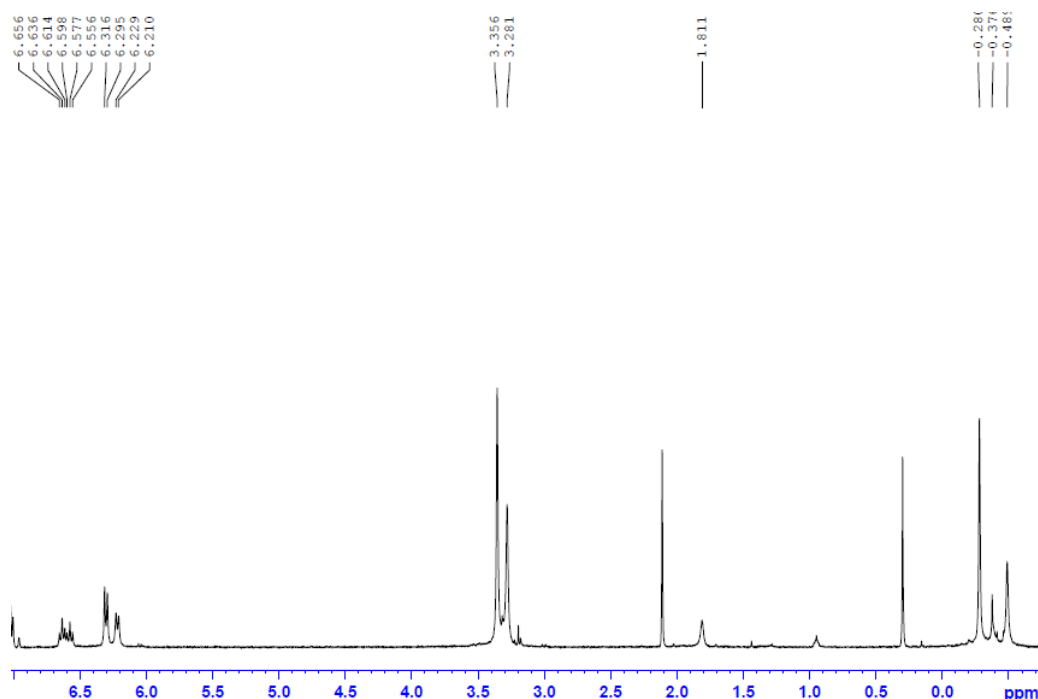
In our research group we are interested in the study of reactions with CO₂. So we decided to carry out reactions at RT and atmospheric pressure of CO₂ with our compounds. Most of the complexes studied gave a mixture of compounds except for **16** (Scheme S.8).

Scheme S.8. CO₂ activation using the compound **16**.



When the reaction between **16** and CO₂ is carried out the formation of a mixture is observed, where it is easy to identify the complex **19**, the derivative **1**, trimethylaluminum (−0.37 ppm) and lithium acetate (1.81 ppm) (Figure S.24). The presence of **19** is also corroborated by X-Ray diffraction.

Figure S.24. ¹H-RMN spectrum in C₆D₆.

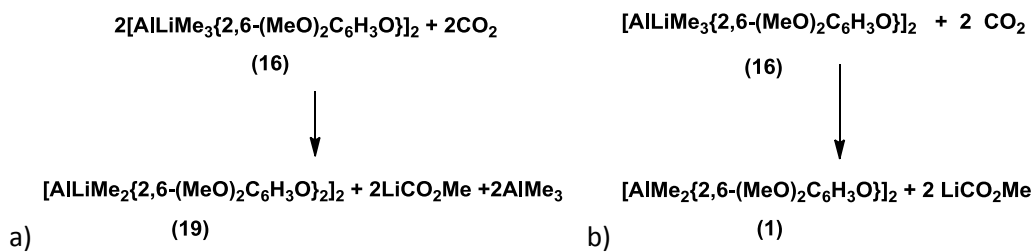


It has been observed that compound **16** reacts with donor species as 2,6-dimethoxyphenol, THF or N,N-diisopropylbenzamide obtaining the compound **19** as product. In this case a similar process could also be taking place, and an AlLiMe₄ would be generated that can react with CO₂ to form a C-C bond, in this way lithium acetate and trimethylaluminium will be generated (Scheme S.9.a). We performed the reaction of LiMe and [AlMe₃]₂ with CO₂ but in this case lithium acetate was not obtained, so we can conclude that **16** has an important role in this process.

On the other hand, formation of **1** implies that the reaction of **16** with CO₂ could occur through two different ways. From **19** we can generate **1** liberating LiMe, this species should react with CO₂ to give LiCO₂Me (Scheme S.9.b).

This behavior has been observed in literature before, as such, the compound [AlMe(BHT)₂] (BHT = 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol) activates in a selective way carbonyl fragments with subsequent alkylation with LiMe.⁹⁵

Scheme S.9.



So, we can conclude that it has been possible the reduction of CO₂ to form lithium acetate, that is an important reagent for the preparation of fine chemicals.

4. Conclusions.

The research work carried out in this Thesis has consisted of a comprehensive study of the synthesis, characterization and search for applications of homo and heterometallic aluminium and alkali metals compounds. In the obtained derivatives the influence on their structure and reactivity of the substituents in the aryloxy ligands and the metallic precursors has been analysed.

This work has been carried out using Schlenk techniques and glove box, also the compounds have been characterized by elemental analysis, ^1H -NMR, ^{13}C , ^7Li , ^{19}F and ^1H - ^{13}C -HSQC spectroscopy. The structures in solution have been studied by DOSY-2D spectroscopy and in the solid state by X-Ray diffraction.

Considering the aims proposed at the beginning of this work and the results obtained, the following conclusions can be posed:

1. The reaction of aluminium compounds $[\text{AlMe}_3]_2$ and $[\text{AlClMe}_2]_2$ with 2,6-dimethoxyphenol, 3,5-dimethoxyphenol and 2,6-bis(diphenylmethyl)-4-*tert*-buthylphenol allowed the synthesis of the aluminium aryloxy homometallic species $[\text{AlXMe}(\text{OAr})]_n$ (**1**, **2**, **5-8**) and $[\text{Al}(\text{OAr})_3]$ (**3**). The analysis of the structural and spectroscopic behaviour of these compounds let us to conclude:
 - a) All $[\text{AlXMe}(\text{OAr})]_n$ derivatives present in the solid state a dinuclear structure with a central core Al_2O_2 . Compounds with electron donor non bulky substituents on the ring (OMe) keep their nuclearity in solution. However, the presence of electron donor bulky substituents

(CHPh₂) generates mononuclear species in solution due to the steric hindrance.

- b) In [AlXMe(OAr)]₂ complexes, when the aryl rings are placed coplanar to the central core Al₂O₂ it is not observed any tendency to generate species of higher nuclearity.
- c) The presence of donor molecules, such as DMSO, reduces the nuclearity of the obtained compounds (**9-12** derivatives).
- d) The complexes with bulky ligands are the ones with the less acidic methyl groups bonded to aluminium.
- e) The compounds with methoxide substituents which have a chloride atom bonded to aluminium present a methyl group more acid than those with two methyl groups bind to aluminium. However, it is observed an opposite behaviour when substituents in the ring are bulky electron donors.

2. The reactions of LiⁿBu, NaBz and KBz compounds with 2,6-dimethoxyphenol, 2,6-bis(diphenylmethyl)-4-*tert*-buthylphenol and pentafluorophenol were carried out to prepare the alkali metal aryloxide homometallic derivatives **13-15**, **22**, **29** and **30**. From the study of the solid state structures can be deduced that these complexes generate hexametallc cages in the absence of donor molecules, however, these derivatives are dinuclear species in the presence of THF.

3. By reaction of an aluminium compound [AlMe₃]₂ or [AlMe₂(OAr)]₂ and the alkali metal homometallic species previously synthetized, aluminate heterometallic complexes were obtained. The nature of the final product depends on the aluminium precursor used:

- a) Reaction of the Li, Na and K aryloxide derivatives with $[\text{AlMe}_3]_2$ generated $[\text{AlMMe}_3(\text{OAr})]_n$ complexes (M = alkali metal; $n = 1, 2, 3, n$) (**16-18**, **23-25** and **31-32**).
 - b) Reaction of the Li, Na and K aryloxide species with $[\text{AlMe}_2(\text{OAr})]_2$ allowed the synthesis of $[\text{AlMMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ compounds (M = alkali metal; $n = 1, 2, n$) (**19-21**, **26-28** and **33**).
4. The structural behaviour of these aluminate derivatives depends on the stoichiometry, the type of ligand and the alkali metal present.
- a) These compounds show tetra or hexametallic structures when the substituents of aryloxide ligand are not bulky (OMe or F). However, when using aryloxide ligands with steric hindrance (CHPh_2), bimetallic complexes have been obtained.
 - b) The potassium aluminate derivatives with ligands that contain non bulky substituents present in the solid state a polymeric packing where K_2Al_2 units interact through non covalent interactions.
 - c) From a structural point of view, $[\text{AlMMe}_3(\text{OAr})]_n$ derivatives show a central core M_nO_n which acts as an AlMe_3 carrier. In them, AlMe_3 groups show very little steric hindrance.
 - d) $[\text{AlMMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ complexes present anionic $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ moieties that act as anchoring claws of alkali metals. The same fragment is found anchoring the cation $\{\text{AlMe}_2\}^+$ in **1** and **7**. Interestingly, $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ unity is formed with structural parameters very similar even when aryloxide ligands of different nature are employed and it is able to bind strongly alkali metal cations with very different sizes as lithium or

potassium. Furthermore, this $\{\text{AlMe}_2(\text{OAr})_2\}^-$ unity is not affected from an electronic point of view by the alkali metal nature.

- e) Besides of the big difference of electronic nature between the fluor atom and the methoxide group, the derivatives which contains these substituents in the ring present similar structural behaviours, probably due to the presence of $\text{Al}\cdots\text{Me}-\text{M}$ and $\text{Al}\cdots\text{X}-\text{C}_{ortho}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{F}$) non covalent interactions.

5. The chemical behaviour of the synthesized aluminate compounds can also be rationalized depending on the stoichiometry, the kind of ligand and the alkali metal present.

- a) The formation of these aluminate derivatives constitute an example of a Lewis acid attack reaction to the hexametalllic hexagonal cage of the alkali metal aryloxide compound which is used as starting reagent. Depending on how this attack takes place, a hexanuclear or a tetranuclear species would be generated.
- b) In $[\text{AlMMe}_2(\text{OAr})_2]_n$ derivatives, methyl groups bonded to aluminium have a higher acid character than in $[\text{AlMMe}_3(\text{OAr})]_n$ compounds as result of the presence of one more aryloxide ligand.
- c) Issues related to the steric hindrance and the presence or not of non covalent interactions between aluminium and the *ortho*- aryl substituents exert a great influence in the chemical shifts values in NMR.
- d) The species with 2,6-dimethoxyphenoxide ligand (**16-21**) are those with chemical shifts in higher field and has the less acidic protons. An exception is found in **30** and a possible explanation of this effect would

be the existence of back bonding electronic density to the aluminium atom through an $\text{Al}\cdots\text{F}_{ortho}$ interaction.

e) In $[\text{AlMe}_3(\text{OAr})]_n$ compounds the ones with lithium present methyl groups less acidic, while sodium and potassium complexes have similar acid character.

6. Aluminium homometallic species are very efficient in ROP processes, meanwhile the alkali metal-aluminium heterometallic compounds are active in vinyl polymerization of acrylates, but they show little activity in ROP processes.
7. Aluminium homometallic derivatives are active in epoxides and L-lactide ROP processes, generating polymers with good yields. However, better molecular weights are achieved in the epoxides ROP processes. In L-lactide ROP reactions better polydispersities are obtained when it is used as initiator benzyl alcohol. The mononuclear species **9** is the most efficient catalyst in the PLA preparation.
8. Aluminium homometallic species **7** and **8** are very active catalysts in GMA ROP processes in absence of initiator. **8** is the most active, revealing the presence of a chloride ligand improves the polymerization rate.
9. In vinyl polymerization of MMA, heterometallic compounds with no bulky electron donor substituents in the ring are active catalysts and generate highly syndiotactic polymers. Heterobimetallic derivatives **23**, **25**, **26** and **28** are less active even though they have a lower nuclearity. In the range of nuclearities of the species studied, this feature is not an important factor in

the activity of these derivatives, while the nature of substituents in the ligands seems to have a stronger influence.

10. In view of these results, it is noteworthy to note that we have been able to develop highly selective catalytic systems which allow to distinguish the functional groups in GMA, hence, by choosing appropriately the catalytic system, homo or heterometallic, the selective polymerization of the epoxide group or the vinyl group in this monomer is achieved.
11. Lithium aluminate **16** compound undergoes a fragmentation reaction with CO₂ causing the activation, through alkylation, of this molecule, generating lithium acetate.

BIBLIOGRAFÍA.

Bibliografía.

- (1) Mason, M. R. "Aluminum: Organometallic Chemistry" in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, **2006**.
- (2) Apblett, A. W. "Aluminum: Inorganic Chemistry" in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, **2006**.
- (3) Ganesamoorthy, C.; Blaaser, D.; Woelper, C.; Schulz, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11587.
- (4) Tan, G.; Szilvasi, T.; Inoue, S.; Blom, B.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9732.
- (5) Oishi, M.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6634.
- (6) Saito, S. "9.06-Aluminum" in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Crabtree, D.; Michael, P.; MingosRobert, H., Elsevier: Oxford, **2007**, 9,245.
- (7) Elschenbroich, C. *Organometallics: A Concise Introduction*. VCH, **1992**, 495.
- (8) Ham, N. S.; Mole, T. *Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc.* **1969**, *4*, 91.
- (9) Fisher, J. D.; Budzelaar, P. H. M.; Shapiro, P. J.; Staples, R. J.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 871.
- (10) Baleizao, C.; Gigante, B.; Ribeiro, F. R.; Ferrer, B.; Palomares, E.; Garcia, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 386.
- (11) Galvez-Ruiz, J. C.; Noeth, H.; Flores-Parra, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7569.
- (12) Milione, S.; Milano, G.; Cavallo, L. *Organometallics*. **2012**, *31*, 8498.
- (13) Dagorne, S.; Bouyahyi, M.; Vergnaud, J.; Carpentier, J.-F. *Organometallics*. **2010**, *29*, 1865.
- (14) Sugimoto, H.; Kawamura, C.; Kuroki, M.; Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules*. **1994**, *27*, 2013.
- (15) Kuran, W.; Listos, T.; Abramczyk, M.; Dawidek, A. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1998**, *A35*, 427.
- (16) Wang, D.; O'Connell, K. M.; Trefonas, P. "Organoaluminum materials for forming aluminum oxide layer from coating composition that contains organic solvent". U.S. 8927439 B1, 16 Enero **2015**.
- (17) Parfenova, L. V.; Berestova, T. V.; Kovyazin, P. V.; Yakupov, A. R.; Mesheryakova, E. S.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U. M. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *772-773*, 292.
- (18) Kim, S. H.; Yoon, S.; Kim, Y.; Verkade, J. G. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2014**, *189*, 1193.
- (19) Lewiński, J.; Wheatley, A. H. "Simple Trivalent ORganoaluminum Species: Perspectives on Structure, Bonding and Reactivity" in *Modern Organoaluminum Reagents*. Woodward, S.; Dagorne, S., Springer Berlin Heidelberg, **2013**, *41*, 1.

- (20) Haraguchi, K.; Takeda, S.; Kubota, Y.; Kumamoto, H.; Tanaka, H.; Hamasaki, T.; Baba, M.; Paintsil, E.; Cheng, Y.-C. *Curr. Pharm. Des.* **2013**, *19*, 1880.
- (21) Khan, H.; Khan, M. F.; Khan, B. A.; Ullah, N.; Mukhtiar, M.; Farid, A. *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* **2013**, *7*, 1194.
- (22) Mondon, M.; Lecornue, F.; Guillard, J.; Nakagawa, S.; Kato, A.; Bleriot, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 4803.
- (23) Kolb, A.; von Zezchwitz, P. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *41*, 245.
- (24) Grosse, A. V.; Mavity, J. M. *J. Org. Chem.* **1940**, *5*, 106.
- (25) Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323.
- (26) Ziegler, K.; Gellert, H. G. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 424.
- (27) Ziegler, K.; Natta, G. *Chem. World* **2013**, *10*, 50.
- (28) Taoufik, M.; Szeto, K.; Merle, N.; Del Rosal, I.; Maron, L.; Trebosc, J.; Tricot, G.; Gauvin, R. M.; Delevoye, L. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 4038.
- (29) Reisberg, S. H.; Hurley, H. J.; Mathers, R. T.; Tanski, J. M.; Getzler, Y. D. *Macromolecules.* **2013**, *46*, 3273.
- (30) Meyer, R. S. A.; Scholtyssek, J. S.; Luinstra, G. A. *Macromol. Mater. Eng.* **2015**, *300*, 218.
- (31) Yoo, J. Y.; Kim, Y.; Ko, Y. S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 1137.
- (32) Dagorne, S.; Fliedel, C. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *41*, 125.
- (33) Irzhak, V. I.; Irzhak, T. F.; Matkovski, P. E.; Lee, A. K.; Song, B. G. *Int. J. Polym. Mater.* **1998**, *42*, 261.
- (34) Eisch, J. J. "10-Aluminum" in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Wilkinson, E. W.; Abel, F.; Gordon, A.; Stone, G., Elsevier: Oxford, **1995**, 431.
- (35) Novokshonova, L. A.; Kovaleva, N. Y.; Ushakova, T. M.; Meshkova, I. N.; Krashennnikov, V. G.; Ladygina, T. A.; Leipunskii, I. O.; Zhigach, A. N.; Kuskov, M. L. *Kinet. Catal.* **2005**, *46*, 853.
- (36) Bravaya, N. M.; Faingol'd, E. E.; Babkina, O. N.; Saratovskikh, S. L.; Panin, A. N.; Zharkov, I. V.; Fushman, E. A. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*, 560.
- (37) Vandenberg, E. J. *J. Polym. Sci.* **1960**, *47*, 486.
- (38) Vandenberg, E. J. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1969**, *7*, 525.
- (39) Pasynekiewicz, S. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 1.
- (40) Landry, C. C.; Harlan, C. J.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1201.
- (41) Myers, T. W.; Berben, L. A. *Organometallics.* **2013**, *32*, 6647.
- (42) Schnitter, C.; Roesky, H. W.; Albers, T.; Schmidt, H.-G.; Riipken, C.; Parisini, E.; Sheldrick, G. M. *Chem. - Eur. J.* **1997**, *3*, 1783.
- (43) Harlan, C. J.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6465.

- (44) Liao, T.-C.; Huang, Y.-L.; Huang, B.-H.; Lin, C.-C. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 885.
- (45) Zijlstra, H. S.; Harder, S. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015*, 19.
- (46) Kaminsky, W.; Sinn, H. *Adv. Polym. Sci.* **2013**, *258*, 1.
- (47) Shiono, T. *Adv. Polym. Sci.* **2013**, *258*, 143.
- (48) Gauthier, W.; Rauscher, D.; Tian, J.; Williams, N. "Supported metallocene catalysts for manufacture of isotactic ethylene propylene copolymer", WO 2008144303 A1, 27 Noviembre **2008**.
- (49) Gauthier, W.; Rauscher, D.; Tian, J.; Williams, N. "Supported metallocene catalysts for production of isotactic ethylene-propylene copolymer", WO 2012036848 A1, 22 Marzo **2012**.
- (50) Nagy, S.; Tsuie, B. M.; Clemons, R. J. "Olefin polymerization process using supported bridged indenoidolyl complexes", US 20070293639 A1, 20 Diciembre **2007**.
- (51) Wu, M. M.; Hagemeister, M. P.; Yang, N. "Process to produce poly(α -olefins", US 20090036725 A1, 5 Febrero **2009**.
- (52) Akatsuka, M.; Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules*. **1994**, *27*, 2820.
- (53) Xie, H.-Q.; Guo, J.-S.; Yu, G.-Q.; Zu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2446.
- (54) Issenhuth, J.-T.; Pluvinaige, J.; Welter, R.; Bellemin-Laponnaz, S.; Dagorne, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4701.
- (55) Zevaco, T. A.; Sypien, J. K.; Janssen, A.; Walter, O.; Dinjus, E. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1963.
- (56) Braune, W.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 64.
- (57) Chisholm, M. H.; Navarro-Llobet, D.; Simonsick, W. J., Jr. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8851.
- (58) Liu, J.; Ma, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 3096.
- (59) Zhang, Q.; Tian, J.; Cao, Z. Q.; Xu, R. X.; Sun, Z. Z.; Wang, X. J.; Cui, J. J.; Li, J. N. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *915-916*, 713.
- (60) Ruan, J.; Xiao, A.; Wu, H.; Yang, H. *Des. Monomers Polym.* **2014**, *17*, 345.
- (61) Duda, A.; Penczek, S.; Dubois, P.; Mecerreyes, D.; Jerome, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1273.
- (62) Koenig, H. M.; Muehlbach, K.; Hanefeld, P.; Kuehn, F. E.; Li, Y. "Metal aluminate complexes with weakly-coordinating counterion as polymerization catalyst for isobutenes or an isobutene-containing monomer composition", WO 2010125035 A1, 4 Noviembre **2010**.
- (63) Ning, Y.; Zhu, H.; Chen, E. Y. X. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4535.
- (64) Rodriguez-Delgado, A.; Chen, E. Y. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 961.

- (65) Linton, D. J.; Schooler, P.; Wheatley, A. E. H. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 53.
- (66) Mongin, F.; Harrison-Marchand, A. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7563.
- (67) Gardiner, M. G.; Raston, C. L. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 575.
- (68) Wittig, G. *Angewandte Chemie.* **1958**, 70, 65.
- (69) Mulvey, R. E. *Organometallics.* **2006**, 25, 1060.
- (70) Cambridge Structural Database (CSD version 5.37 (November 2015) + 2 updates).
- (71) Power, M. B.; Barron, A. R.; Bott, S. G.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3446.
- (72) Avent, A. G.; Chen, W.-Y.; Eaborn, C.; Gorrell, I. B.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *Organometallics.* **1996**, 15, 4343.
- (73) Chen, W.-Y.; Eaborn, C.; Gorrell, I. B.; Hitchcock, P. B.; Hopman, M.; Smith, J. D. *Dalton Trans.* **1997**, 4689.
- (74) Avent, A. G.; Eaborn, C.; Gorrell, I. B.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3971.
- (75) Clegg, W.; Lamb, E.; Liddle, S. T.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 573, 305.
- (76) Davies, R. P.; Linton, D. J.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H. *Chem. Commun.* **2000**, 193.
- (77) Armstrong, D. R.; Davies, R. P.; Linton, D. J.; Schooler, P.; Shields, G. P.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H. *Dalton Trans.* **2000**, 4304.
- (78) Armstrong, D. R.; Davies, R. P.; Linton, D. J.; Snaith, R.; Schooler, P.; Wheatley, A. E. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2838.
- (79) Soki, F.; Neudoerfl, J.-M.; Goldfuss, B. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2139.
- (80) Storre, J.; Schnitter, C.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M.; Fleischer, R.; Stalke, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7505.
- (81) Singh, S.; Chai, J.; Pal, A.; Jancik, V.; Roesky, H. W.; Herbst-Irmer, R. *Chem. Commun.* **2007**, 4934.
- (82) Uhl, W.; Hahn, I.; Koch, M.; Layh, M. *Inorganica Chimica Acta.* **1996**, 249, 33.
- (83) Richter, B.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Chem. Commun.* **2001**, 1286.
- (84) Jung, E.; Yoo, S. H.; Chung, T.-M.; Kim, C. G.; Kim, Y.; Jung, D. Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 439.
- (85) Garcia-Alvarez, J.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Klett, J.; Mulvey, R. E. *Chem. Commun.* **2007**, 2402.
- (86) Yang, Y.; Zhao, N.; Zhu, H.; Roesky, H. W. *Organometallics.* **2012**, 31, 1958.
- (87) Maruoka, K.; Itoh, T.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4573.

- (88) Pan, X.; Liu, A.; Yao, L.; Wang, L.; Zhang, J.; Wu, J.; Zhao, X.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 763.
- (89) Diedrich, F.; Klingebiel, U.; Dall'Antonia, F.; Lehmann, C.; Noltemeyer, M.; Schneider, T. R. *Organometallics*. **2000**, *19*, 5376.
- (90) Kitayama, T.; Shinozaki, T.; Masuda, E.; Yamamoto, M.; Hatada, K. *Polym. Bull.* **1988**, *20*, 505.
- (91) Garcia-Rodriguez, R.; Wright, D. S. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 14949.
- (92) Wu, J.; Pan, X.; Tang, N.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5362.
- (93) Cottone, A., III; Scott, M. J. *Organometallics*. **2002**, *21*, 3610.
- (94) Montero, M. L.; Voigt, A.; Teichert, M.; Uson, I.; Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2504.
- (95) Yang, Y.; Pinkas, J.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6404.
- (96) Meerwein, H.; Bersin, T. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 476, 113.
- (97) Meese-Marktscheffel, J. A.; Weimann, R.; Schumann, H.; Gilje, J. W. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5894.
- (98) Uhl, W.; Gerding, R.; Vester, A. J. *Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 163.
- (99) Uhl, W.; Vester, A.; Fenske, D.; Baum, G. J. *Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 23.
- (100) Means, C. M.; Means, N. C.; Bott, S. G.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7627.
- (101) Yang, Y.; Pinkas, J.; Schafer, M.; Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2650.
- (102) Armstrong, D. R.; Garcia-Alvarez, P.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Parkinson, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3185.
- (103) Antalek, B. *Concepts Magn. Reson.* **2002**, *14*, 225.
- (104) Rogerson, A. K.; Aguilar, J. A.; Nilsson, M.; Morris, G. A. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7063.
- (105) Li, D.; Keresztes, I.; Hopson, R.; Williard, P. G. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 270.
- (106) Macchioni, A.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479.
- (107) Sorland, G. H.; Aksnes, D. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, S139.
- (108) Li, D.; Kagan, G.; Hopson, R.; Williard, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5627.
- (109) Li, W.; Kagan, G.; Yang, H.; Cai, C.; Hopson, R.; Dai, W.; Sweigart, D. A.; Williard, P. G. *Organometallics*. **2010**, *29*, 1309.
- (110) Taguchi, T.; Yanai, H. "Al(III) Lewis Acid) in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis*. Yamamoto, H.; Ishihara, K., Wiley-VCH, **2008**, *1*, 241.
- (111) Inoue, S.; Aida, T.; Kuroki, M.; Watanabe, T.; Kawamura, C. "Living polymerization method", EP 510602 A1, 28 Octubre **1992**.

- (112) Kissin, Y. V. *Macromolecules*. **2003**, 36, 7413.
- (113) Ooi, T.; Takahashi, M.; Yamada, M.; Tayama, E.; Omoto, K.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1150.
- (114) Gazaille, J. A.; Sammakia, T. *Org. Lett.* **2012**, 14, 2678.
- (115) Luo, Y. R. "BDEs of $B(B^+)$ -, $Al(Al^+)$ -, $Ga(Ga^+)$ -, $In(In^+)$ -, and $Tl(Tl^+)$ -X bonds" in *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, **2007**, 1041.
- (116) Martínez, G.; Pedrosa, S.; Tabernero, V.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T. *Organometallics*. **2008**, 27, 2300.
- (117) Bremer, M.; Linti, G.; Nöth, H.; Thomann-Albach, M.; Wagner, G. E. W. J. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. **2005**, 631, 683.
- (118) Kinart, W. J.; Kinart, C. M.; Tran, Q. T.; Oszczyda, R.; Nazarski, R. B. *Applied Organometallic Chemistry*. **2004**, 18, 398.
- (119) Kinart, W. J.; Kinart, C. M.; Tran, Q. T.; Oszczyda, R. *Applied Organometallic Chemistry*. **2005**, 19, 147.
- (120) Bell, A. *Journal of Molecular Catalysis*. **1992**, 76, 165.
- (121) Andrew, B. "Dicyclopentadiene Polymerization Using Well-Characterized Tungsten Phenoxide Complexes" in *Catalysis in Polymer Synthesis*. ACS Symposium Series, **1992**, 496, 121.
- (122) Sturla, S. J.; Buchwald, S. L. *Organometallics*. **2002**, 21, 739.
- (123) Manz, T. A.; Sharma, S.; Phomphrai, K.; Novstrup, K. A.; Fenwick, A. E.; Fanwick, P. E.; Medvedev, G. A.; Abu-Omar, M. M.; Delgass, W. N.; Thomson, K. T.; Caruthers, J. M. *Organometallics*. **2008**, 27, 5504.
- (124) Manz, T. A.; Caruthers, J. M.; Sharma, S.; Phomphrai, K.; Thomson, K. T.; Delgass, W. N.; Abu-Omar, M. M. *Organometallics*. **2012**, 31, 602.
- (125) Joarder, B.; Mukherjee, S.; Xue, S.; Tang, J.; Ghosh, S. K. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7554.
- (126) Chadwick, J. C.; Villena, A.; Van Gaalen, R. P. C. "Solid alkene polymerization catalyst components and process for their preparation", EP 357135 A2, 7 Marzo **1990**.
- (127) Denninger, U.; Hofmann, J.; Gupta, P. "Preparation of polyether polyols and metal initiators, and their preparation", US 20010053866 A1, 20 Diciembre **2001**.
- (128) Searles, K.; Tran, B. L.; Pink, M.; Chen, C.-H.; Mindiola, D. J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 11126.
- (129) Searles, K.; Keijzer, K.; Chen, C.-H.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6267.
- (130) Searles, K.; Pinter, B.; Chen, C.-H.; Mindiola, D. J. *Organometallics*. **2014**, 33, 4192.

- (131) Mindiola, D. J.; Tran, B. L. "Novel arylalcohols and metal complexes thereof", US 20140213805 A1, 31 Julio **2014**.
- (132) Searles, K.; Carroll, P. J.; Mindiola, D. J. *Organometallics*. **2015**, *34*, 4641.
- (133) Searles, K.; Carroll, P. J.; Chen, C.-H.; Pink, M.; Mindiola, D. J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3526.
- (134) Lum, J. S.; Chen, P. E.; Rheingold, A. L.; Doerr, L. H. *Polyhedron*. **2013**, *58*, 218.
- (135) Petersen, M. V.; Iqbal, A. H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Doerr, L. H. *Polyhedron*. **2013**, *52*, 276.
- (136) Suzuki, K.; Matsumoto, Y.; Nomura, K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4057.
- (137) Nomura, K.; Suzuki, K.; Katao, S.; Matsumoto, Y. *Organometallics*. **2012**, *31*, 5114.
- (138) Maleev, A. A.; Fagin, A. A.; Ilichev, V. A.; Lopatin, M. A.; Konev, A. N.; Samsonov, M. A.; Fukin, G. K.; Bochkarev, M. N. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *747*, 126.
- (139) Pushkarev, A. P.; Ilichev, V. A.; Maleev, A. A.; Fagin, A. A.; Konev, A. N.; Shestakov, A. F.; Rumyantsev, R. V.; Fukin, G. K.; Bochkarev, M. N. *J. Mater. Chem. C*. **2014**, *2*, 1532.
- (140) Hendershot, D. G.; Kumar, R.; Barber, M.; Oliver, J. P. *Organometallics*. **1991**, *10*, 1917.
- (141) McGuinness, D. S.; Rucklidge, A. J.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z. *Organometallics*. **2007**, *26*, 2561.
- (142) Takii, Y.; Gurubasavaraj, P. M.; Katao, S.; Nomura, K. *Organometallics*. **2012**, *31*, 8237.
- (143) Muñoz, M. T.; Urbaneja, C.; Temprado, M.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11757.
- (144) Muñoz, M. T.; Cuenca, T.; Mosquera, M. E. G. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14377.
- (145) Hendershot, D. G.; Barber, M.; Kumar, R.; Oliver, J. P. *Organometallics*. **1991**, *10*, 3302.
- (146) Schumann, H.; Frick, M.; Heymer, B.; Girgsdies, F. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 117.
- (147) Francis, J. A.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *Polyhedron*. **1999**, *18*, 2211.
- (148) Kumar, R.; Sierra, M. L.; De Mel, V. S. J.; Oliver, J. P. *Organometallics*. **1990**, *9*, 484.
- (149) Firth, A. V.; Stewart, J. C.; Hoskin, A. J.; Stephan, D. W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 185.
- (150) Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C.; Brady, J. T.; Clark, D. L.; Keogh, D. W.; Michalczyk, R.; Scott, B. L.; Watkin, J. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 723.

- (151) Vertrees, T. W.; Hoben, G.; Kobylivker, A. N.; Edwards, C. L.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Chem. Crystallogr.* **2005**, *35*, 313.
- (152) Takii, Y.; Gurubasavaraj, P. M.; Katao, S.; Nomura, K. *Organometallics*. **2012**, *31*, 8237.
- (153) Moravec, Z.; Sluka, R.; Necas, M.; Jancik, V.; Pinkas, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8106.
- (154) Robinson, G. H. "3.4 – Aluminum and Gallium" in *Comprehensive Coordination Chemistry II*. McCleverty, J.A.; Meyer, T. J., Pergamon: Oxford, **2003**, 3,347.
- (155) Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 117.
- (156) Veith, M.; Sahin, F.; Rammo, A.; Huch, V. *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 1181.
- (157) Schmitt, W.; Jordan, P. A.; Henderson, R. K.; Moore, G. R.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 115.
- (158) Wehmschulte, R. J.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387.
- (159) Shekar, S.; Taylor, M. M.; Twamley, B.; Wehmschulte, R. J. *Dalton Trans.* **2009**, 9322.
- (160) Ogrin, D.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, *38*, 397.
- (161) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Accounts of Chemical Research*. **2009**, *43*, 248.
- (162) Chen, E. Y. X. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5157.
- (163) Jackman, L. M.; Cizmeciyan, D.; Williard, P. G.; Nichols, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6262.
- (164) Nakajima, H.; Yasuda, M.; Baba, A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6602.
- (165) Barr, D.; Clegg, W.; Mulvey, R. E.; Snaith, R.; Wade, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 295.
- (166) Armstrong, D. R.; Barr, D.; Clegg, W.; Mulvey, R. E.; Reed, D.; Snaith, R.; Wade, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 869.
- (167) Vilardo, J. S.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Polyhedron* **1998**, *17*, 769.
- (168) Kunert, M.; Dinjus, E.; Nauck, M.; Sieler, J. *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1461.
- (169) Dinger, M. B.; Scott, M. J. *Chem. Commun.* **1999**, 2525.
- (170) Dinger, M. B.; Scott, M. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1238.
- (171) Mueller, G.; Feustel, A. *Organometallics*. **2003**, *22*, 3049.
- (172) Xu, X.; Pan, X.; Tang, S.; Lv, X.; Li, L.; Wu, J.; Zhao, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *29*, 89.
- (173) Boyle, T. J.; Velazquez, A. T.; Yonemoto, D. T.; Alam, T. M.; Moore, C.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chim. Acta.* **2013**, *405*, 374.
- (174) Cortes-Llamas, S. A.; Muñoz-Hernández, M.-Á. *Organometallics*. **2007**, *26*, 6844.
- (175) Schumann, H.; Hummert, M.; Lukoyanov, A. N.; Fedushkin, I. L. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 4216.

- (176) Coles, M. P.; Hitchcock, P. B.; Khvostov, A. V.; Lappert, M. F.; Protchenko, A. V. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6426.
- (177) Barrett, C. S. *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 671.
- (178) Niemeyer, M.; Power, P. P. *Organometallics*. **1995**, 14, 5488.
- (179) Boss, S. R.; Cole, J. M.; Haigh, R.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H.; McIntyre, G. J.; Raithby, P. R. *Organometallics* **2004**, 23, 4527.
- (180) Cole, J. M.; Waddell, P. G.; Wheatley, A. E. H.; McIntyre, G. J.; Peel, A. J.; Tate, C. W.; Linton, D. J. *Organometallics*. **2014**, 33, 3919.
- (181) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. "4 - Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Caesium and Francium" in *Chemistry of the Elements*. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann: Oxford, **1997**, 68.
- (182) Bondi, A. J. *Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- (183) Ruhlandt-Senge, K.; Henderson, K. W.; Andrews, P. C. "2.01 - Alkali Metal Organometallics – Structure and Bonding" in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Crabtree, D.; Michael, P.; MingosRobert, H., Elsevier: Oxford, **2007**, 1.
- (184) Franz, D.; Haghiri Ilkhechi, A.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2011**, 2011, 5414.
- (185) Hartig, J.; Steiner, J.; Stößer, A.; Schnöckel, H. *Chem. – Eur. J.* **2007**, 13, 4475.
- (186) Zabula, A. V.; Spisak, S. N.; Filatov, A. S.; Grigoryants, V. M.; Petrukhina, M. A. *Chem. – Eur. J.* **2012**, 18, 6476.
- (187) Wang, J.; Gardiner, M. G. *Chem. Commun.* **2005**, 1589.
- (188) Linti, G.; Çoban, S.; Dutta, D. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. **2004**, 630, 319.
- (189) Pu, L.; Senge, M. O.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12682.
- (190) Nanjo, M.; Matsudo, K.; Kurihara, M.; Nakamura, S.; Sakaguchi, Y.; Hayashi, H.; Mochida, K. *Organometallics*. **2006**, 25, 832.
- (191) Rofouei, M. K.; Lawless, G. A.; Morsali, A.; Hitchcock, P. B. *Inorganica Chimica Acta*. **2006**, 359, 3815.
- (192) Carey, F. A. *Organic Chemistry*. 2nd edition, McGraw-Hill, **1992**.
- (193) www.chemicalize.org.
- (194) Margolin, A. D.; Fushman, E. A.; Ustynyuk, L. Y.; Lalayan, S. S. *Russ. J. Phys. Chem.* **2006**, 80, 1181.
- (195) Craig, F. J.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Spicer, M. D. *Chem. Commun.* **1996**, 1951.
- (196) Mulvey, R. E. *Chem. Commun.* **2001**, 1049.
- (197) Armstrong, D. R.; Brammer, E.; Cadenbach, T.; Hevia, E.; Kennedy, A. R. *Organometallics*. **2013**, 32, 480.

- (198) Baillie, S. E.; Clegg, W.; Garcia-Alvarez, P.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Klett, J.; Russo, L. *Organometallics*. **2012**, *31*, 5131.
- (199) Muñoz, M. T.; Barandika, G.; Bazán, B.; Cuenca, T.; Mosquera, M. E. G. "Novel Aluminium-alkali metal -ate derivatives: factors driving the final nuclearity in the crystal form" in *Crystal Growth*. **2016**, submitted.
- (200) Brocas, A.-L.; Mantzaridis, C.; Tunc, D.; Carlotti, S. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 845.
- (201) Childers, M. I.; Longo, J. M.; Van Zee, N. J.; LaPointe, A. M.; Coates, G. W. *Chemical Reviews*. **2014**, *114*, 8129.
- (202) Nair, L. S.; Laurencin, C. T. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762.
- (203) Campbell, J. P.; Gladfelter, W. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4094.
- (204) Kitayama, T.; Yamaguchi, H.; Kanzawa, T.; Hirano, T. *Polym. Bull.* **2000**, *45*, 97.
- (205) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Navarro-Llobet, D.; Zhen, H. *Polyhedron*. **2003**, *22*, 557.
- (206) Fuchs, M. A.; Altesleben, C.; Zevaco, T. A.; Dinjus, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4541.
- (207) Zevaco, T. A.; Sypien, J.; Janssen, A.; Walter, O.; Dinjus, E. *Catal. Today*. **2006**, *115*, 151.
- (208) Olejnik, R.; Bazantova, J.; Ruzickova, Z.; Merna, J.; Hostalek, Z.; Ruzicka, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *55*, 161.
- (209) Thiam, M.; Spassky, N. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2107.
- (210) Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromolecular Rapid Communications*. **2000**, *21*, 117.
- (211) Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078.
- (212) Mohamed, W. S.; Mostafa, A. B.; Nasr, H. E. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2014**, *53*, 1425.
- (213) Pickett, T. *Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.* **2011**, *69*, 122.
- (214) Barnes, T. F., II; Hamilton, J. T. "Lighting fixture employing a partially reflective partially transmittive polymeric reflector", WO 2001058993 A1, 16 Agosto **2001**.
- (215) Becker, L. C.; Bergfeld, W. F.; Belsito, D. V.; Hill, R. A.; Klaassen, C. D.; Liebler, D. C.; Marks, J. G., Jr.; Shank, R. C.; Slaga, T. J.; Snyder, P. W.; Andersen, F. A. *Int. J. Toxicol.* **2011**, *30*, 54S.
- (216) Lynch, J. K.; Nosker, T. J.; Lehman, R.; Idol, J. D.; Van Ness, K.; Renfree, R. W.; Renfree, M. "Use of recycled plastics for structural building forms useful in construction of bridges or railroads", US 20090205278 A1, 20 Agosto **2009**.
- (217) Shanshool, H. M.; Yahaya, M.; Yunus, W. M. M.; Abdullah, I. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* **2015**, *9*, 401.
- (218) Ying, Z.; You, L. *Mater. Lett.* **2015**, *154*, 51.

- (219) Kamonwanon, P.; Yodmongkol, S.; Chantarachindawong, R.; Thaweeboon, S.; Thaweeboon, B.; Srikhirin, T. *J. Prosthet. Dent.* **2015**, *114*, 286.
- (220) Kitayama, T.; Zhang, Y.; Hatada, K. *Polym. Bull.* **1994**, *32*, 439.
- (221) Tabuchi, M.; Kawauchi, T.; Kitayama, T.; Hatada, K. *Polymer*. **2002**, *43*, 7185.
- (222) Schlaad, H.; Schmitt, B.; Mueller, A. H. E.; Juengling, S.; Weiss, H. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 573.
- (223) Linda, R.; Lim, L. W.; Takeuchi, T. *Anal. Sci.* **2013**, *29*, 631.
- (224) Yang, S.; Ye, F.; Lv, Q.; Zhang, C.; Shen, S.; Zhao, S. *J. Chromatogr. A*. **2014**, *1360*, 143.
- (225) Ghosh, S.; Krishnamurti, N. *European Polymer Journal*. **2000**, *36*, 2125.
- (226) Bagheri, M.; Motirasoul, F. *e-Polymers*. **2012**, *12*, 1003.
- (227) Xun, W.; Yi, Y.; Zhang, C.; Zheng, S. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2013**, *50*, 399.
- (228) Li, Q.-L.; Gu, W.-X.; Gao, H.; Yang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13201.
- (229) Ozoner, S. K.; Erhan, E.; Yilmaz, F.; Ergenekon, P.; Anil, I. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88*, 727.
- (230) Li, C.; Lou, Y.; Wan, Y.; Wang, W.; Yao, J.; Zhang, B. *Water Sci. Technol.* **2013**, *67*, 2287.
- (231) Bicak, N.; Karagoz, B. *Polym. Bull.* **2006**, *56*, 87.
- (232) Karagoz, B.; Bicak, N. *Eur. Polym. J.* **2007**, *44*, 106.
- (233) Garcia-Valle, F. M.; Estivill, R.; Gallegos, C.; Cuenca, T.; Mosquera, M. E. G.; Tabernero, V.; Cano, J. *Organometallics*. **2015**, *34*, 477.
- (234) Gallegos, C.; Tabernero, V.; Garcia-Valle, F. M.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T.; Cano, J. *Organometallics*. **2013**, *32*, 6624.
- (235) Gao, B.; Li, X.; Duan, R.; Duan, Q.; Li, Y.; Pang, X.; Zhuang, H.; Chen, X. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 29412.
- (236) Forder, T. R.; Jones, M. D. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1974.
- (237) Inoue, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2861.
- (238) Hsieh, Y.-L.; Huang, N.; Lee, G.-H.; Peng, C.-H. *Polymer*. **2015**, *72*, 281.
- (239) Zaitsev, K. V.; Piskun, Y. A.; Oprunenko, Y. F.; Karlov, S. S.; Zaitseva, G. S.; Vasilenko, I. V.; Churakov, A. V.; Kostjuk, S. V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2014**, *52*, 1237.
- (240) Chen, H.-Y.; Mialon, L.; Abboud, K. A.; Miller, S. A. *Organometallics*. **2012**, *31*, 5252.
- (241) Clark, L.; Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Mountford, P.; Townley, J. P.; Wang, J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9294.
- (242) Rosca, S.-C.; Rosca, D.-A.; Dorcet, V.; Kozak, C. M.; Kerton, F. M.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9361.

- (243) Dean, R. K.; Reckling, A. M.; Chen, H.; Dawe, L. N.; Schneider, C. M.; Kozak, C. M. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3504.
- (244) Ikpo, N.; Hoffmann, C.; Dawe, L. N.; Kerton, F. M. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 6651.
- (245) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules*. **1998**, 31, 2114.
- (246) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 889.
- (247) Wei, R.-J.; Zhang, X.-H.; Zhang, Y.-Y.; Du, B.-Y.; Fan, Z.-Q.; Qi, G.-R. *RSC Adv.* **2014**, 4, 3188.
- (248) Plommer, H.; Reim, I.; Kerton, F. M. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12098.
- (249) MacDowell, N.; Florin, N.; Buchard, A.; Hallett, J.; Galindo, A.; Jackson, G.; Adjiman, C. S.; Williams, C. K.; Shah, N.; Fennell, P. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1645.
- (250) Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kuehn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510.
- (251) Aresta, M.; Nobile, C. F.; Albano, V. G.; Forni, E.; Manassero, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 636.
- (252) Martin, R.; Kleij, A. W. *ChemSusChem*. **2011**, 4, 1259.
- (253) Prosini, P. P.; Carewska, M.; Pasquali, M. *Solid State Ionics*. **2016**, 286, 66.
- (254) Kushida, K.; Kuriyama, K. *physica status solidi (c)*. **2015**, 12, 549.
- (255) Konishi, M.; Yoshida, Y.; Ikarashi, M.; Horiuchi, J. *Biotechnol Lett.* **2015**, 37, 1679.
- (256) Lochmann, L.; Pospisil, J.; Lim, D. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257.

Anexo I: Espectros de RMN seleccionados.

Figura I.1. Espectro de ^1H -RMN de **1**.

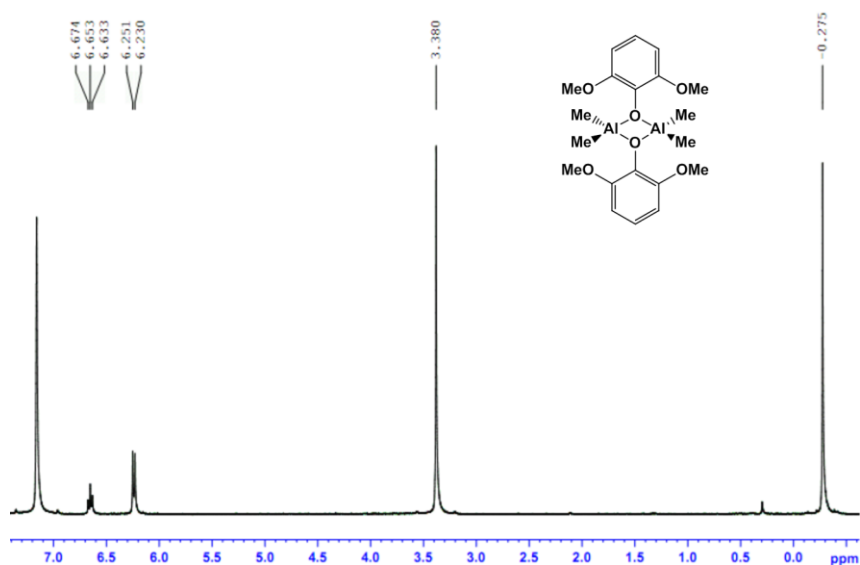
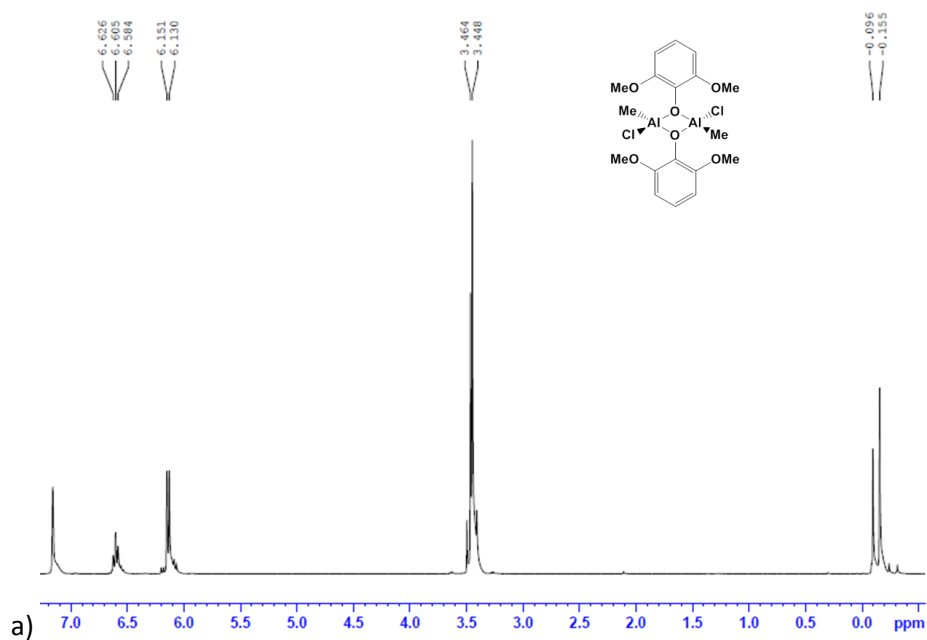


Figura I.2. Espectros de **2**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.



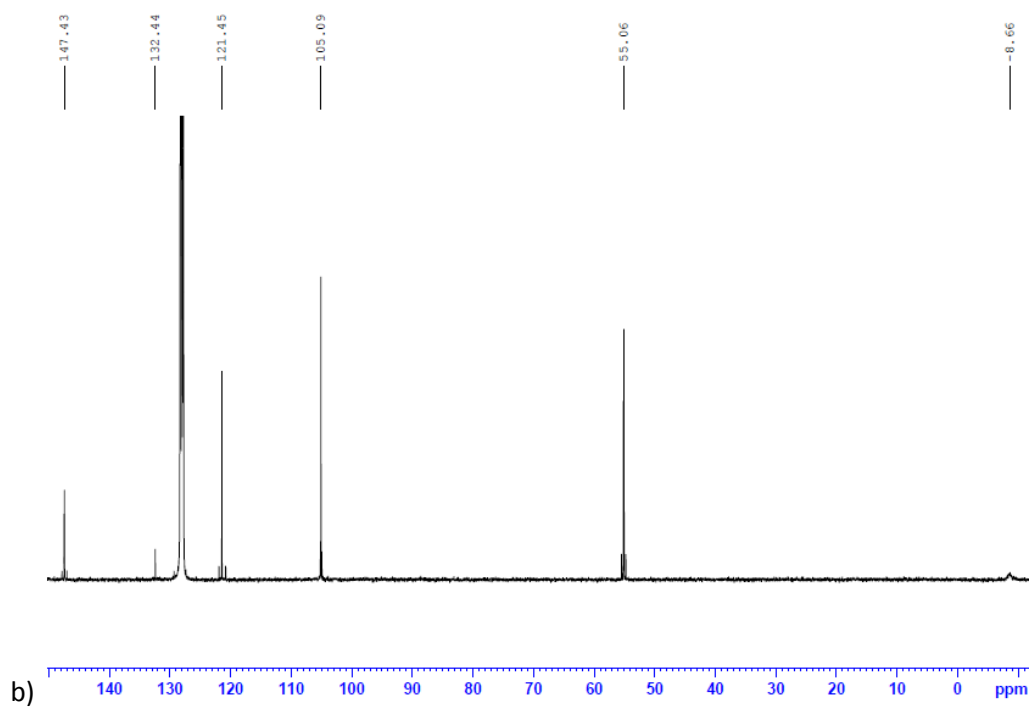
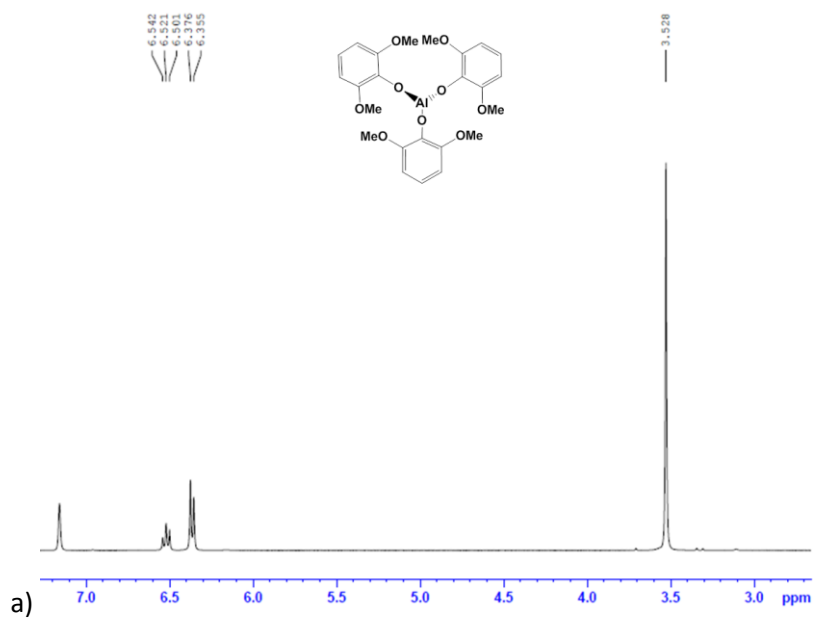


Figura I.3. Espectros de **3**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.



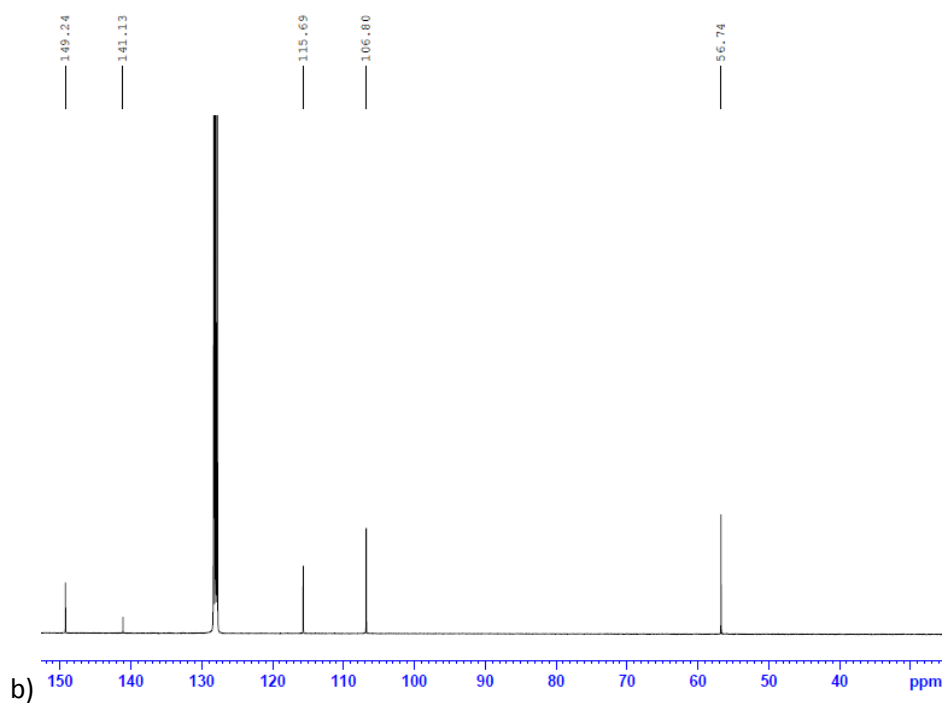
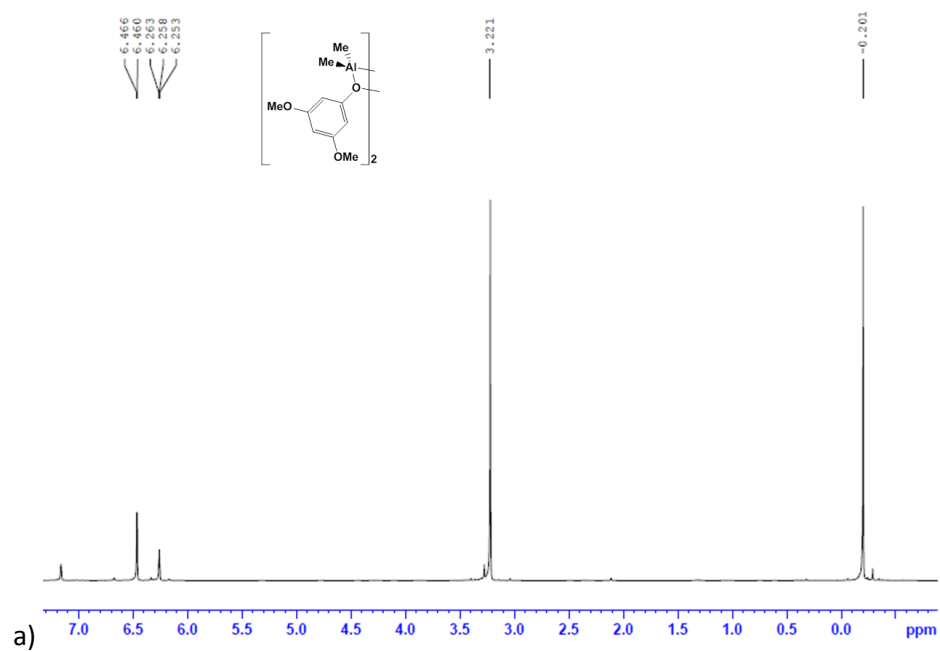
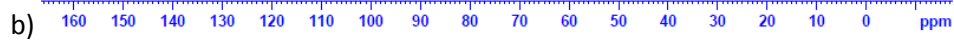
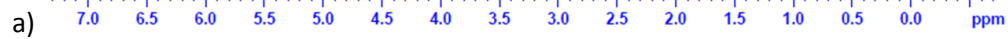


Figura I.4. Espectros de 5: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.





: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.



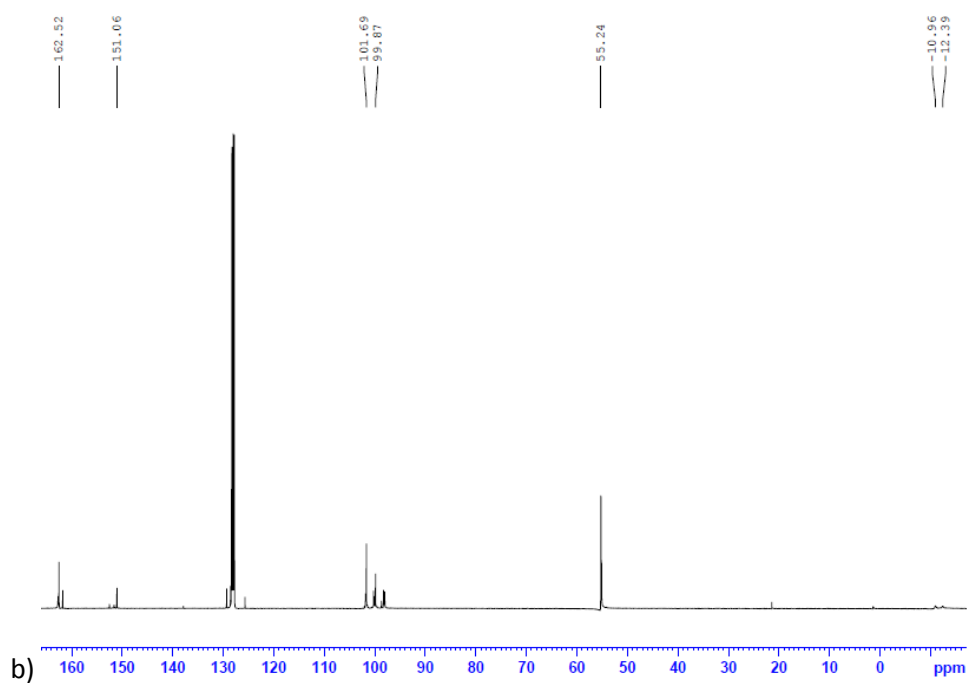
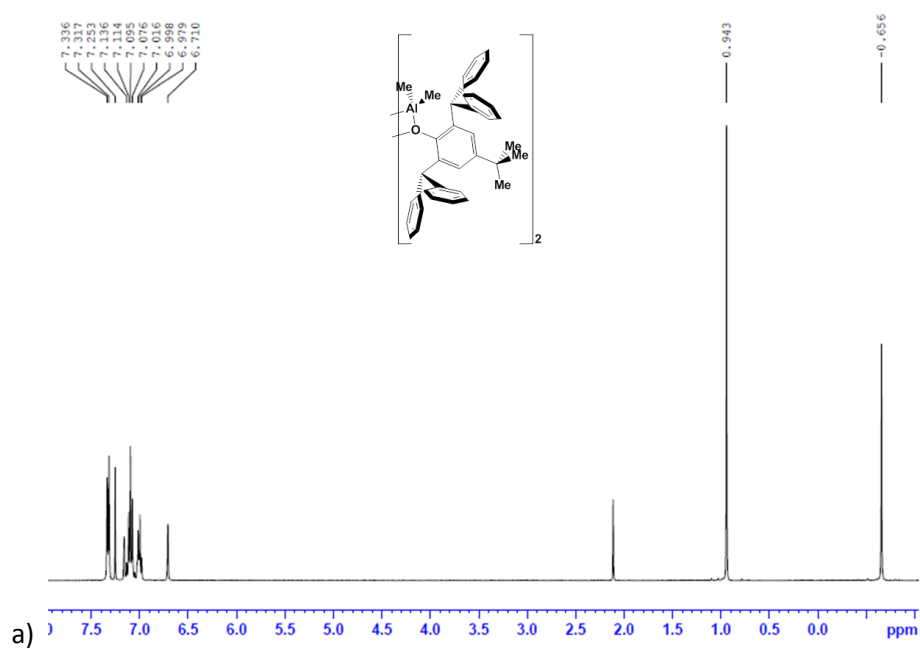


Figura I.6. Espectros de 7: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.



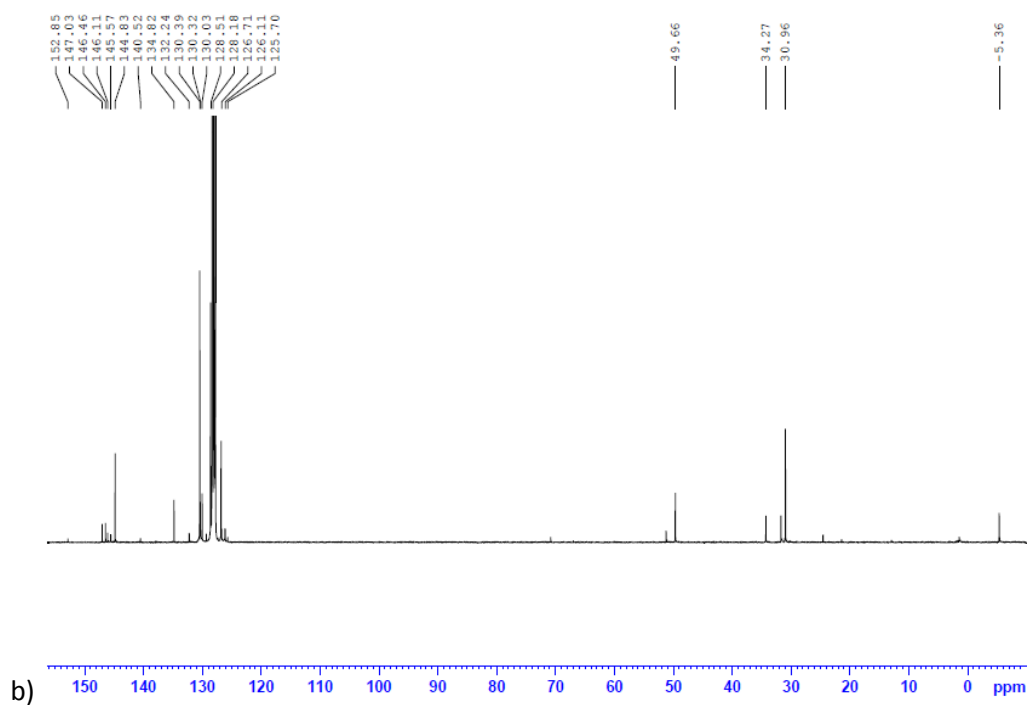
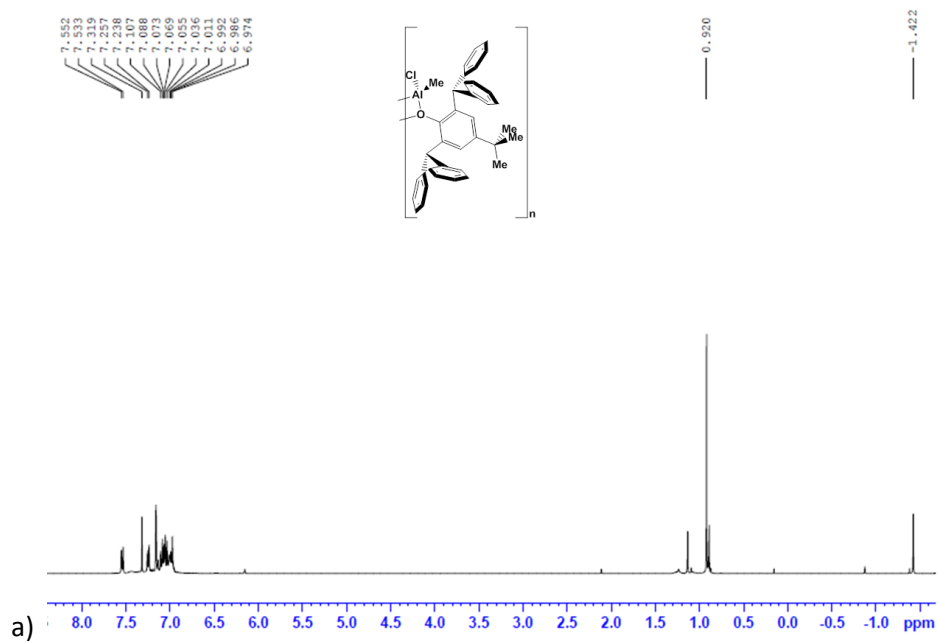


Figura I.7. Espectros de 8: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.



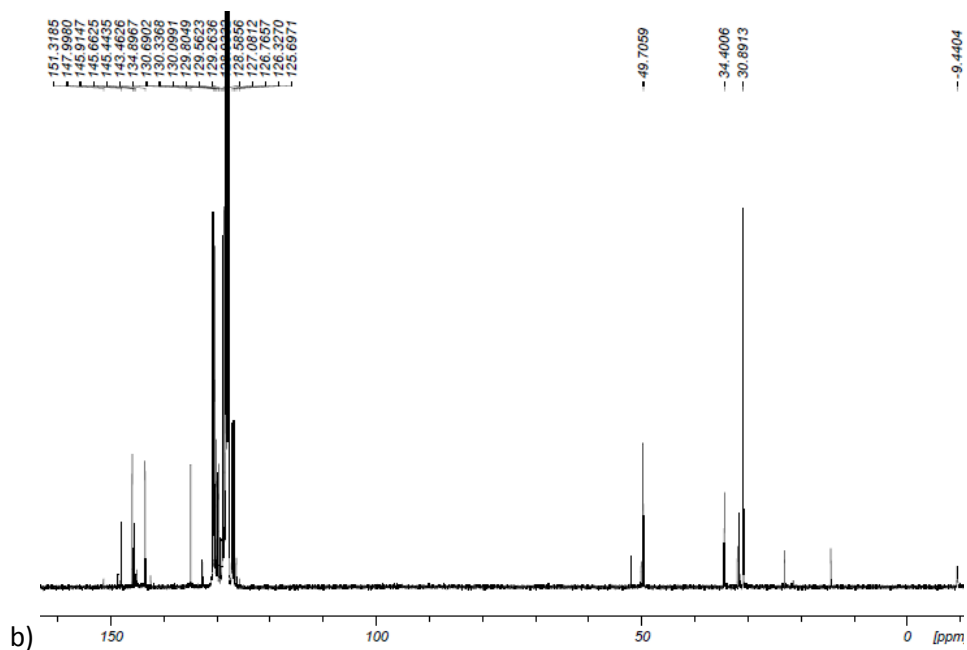
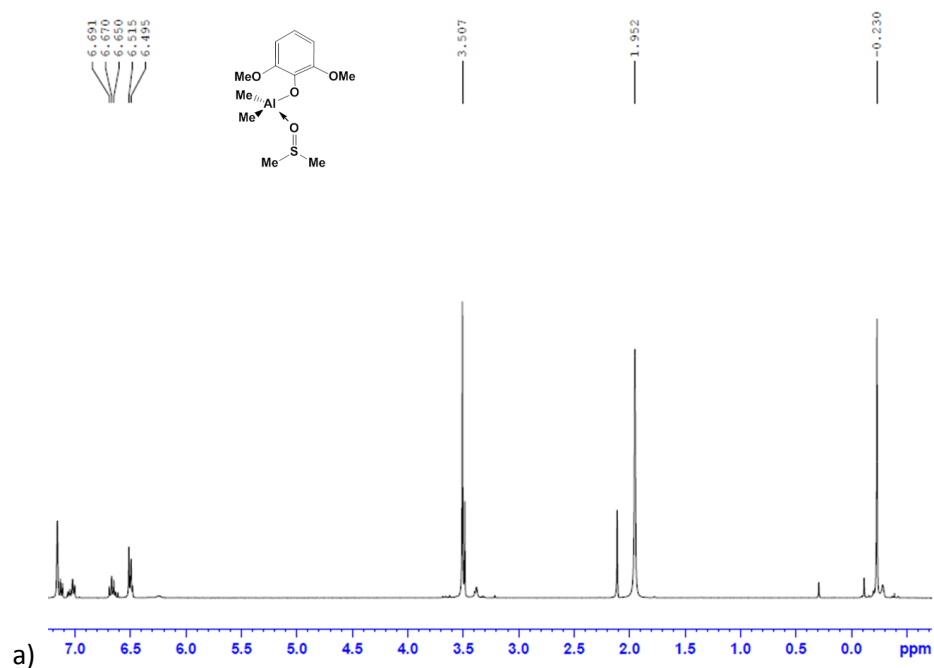


Figura I.8. Espectros de 9: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.



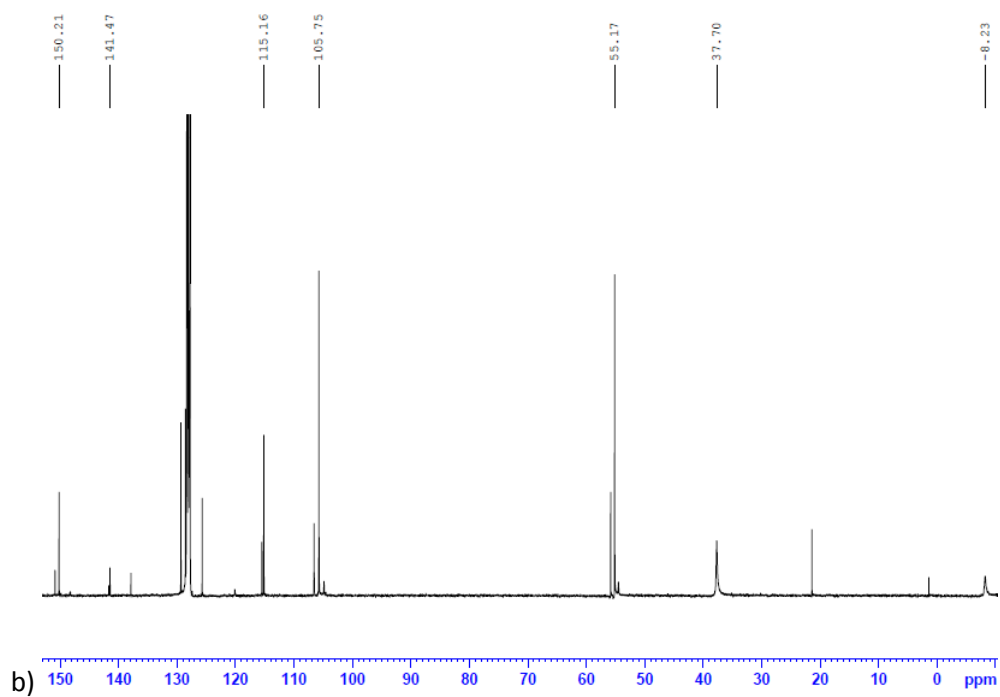
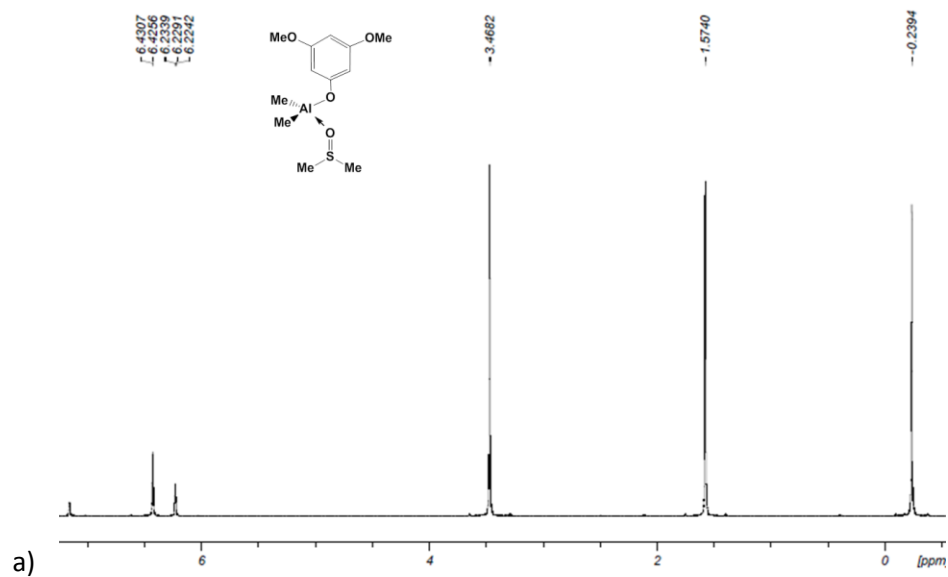


Figura I.9. Espectros de **10**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.



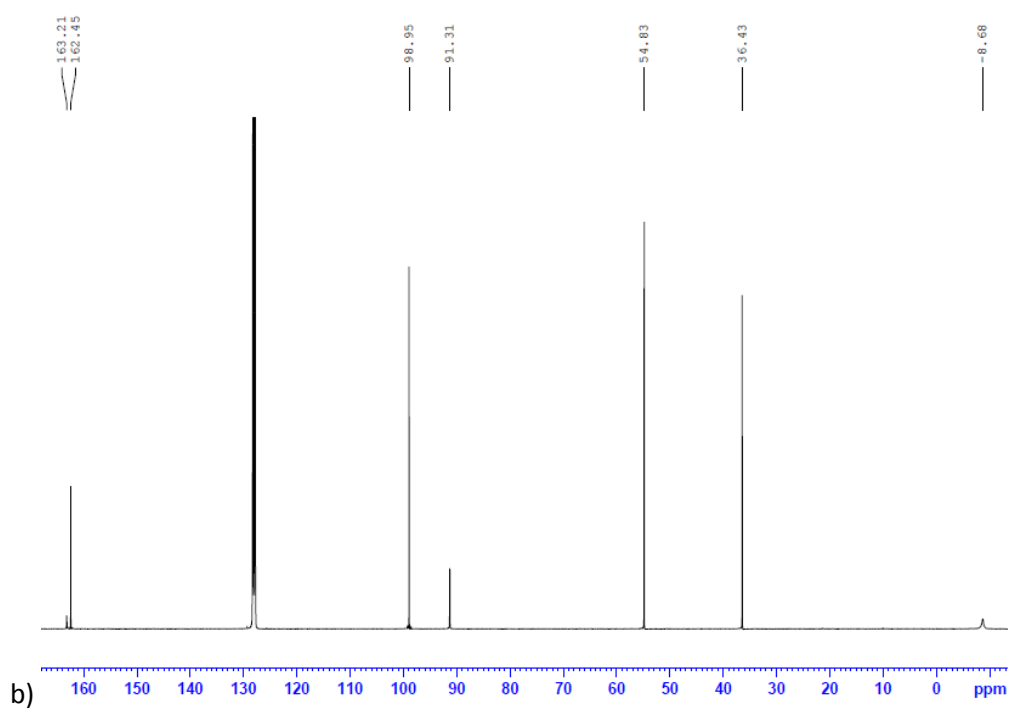
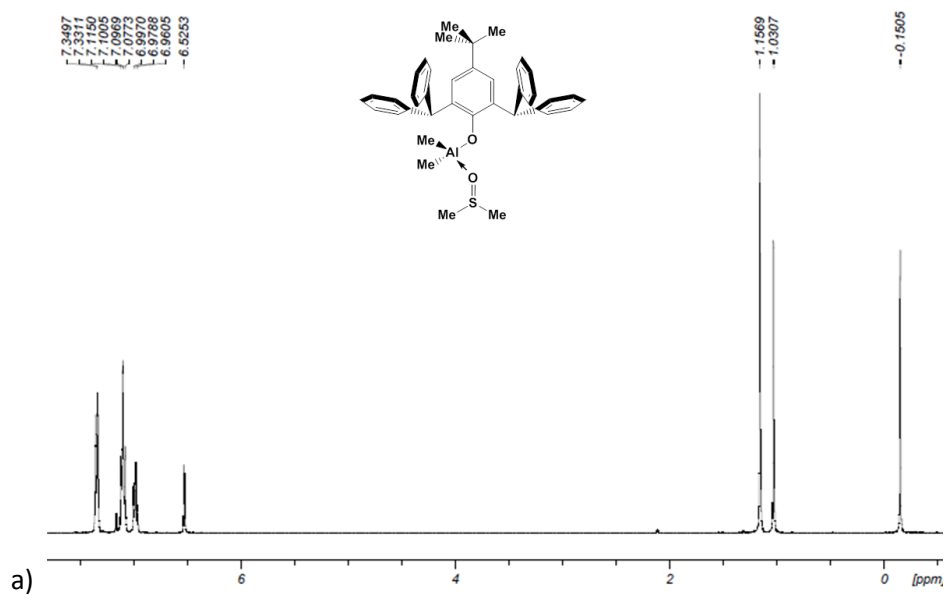


Figura I.10. Espectros de **11**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.



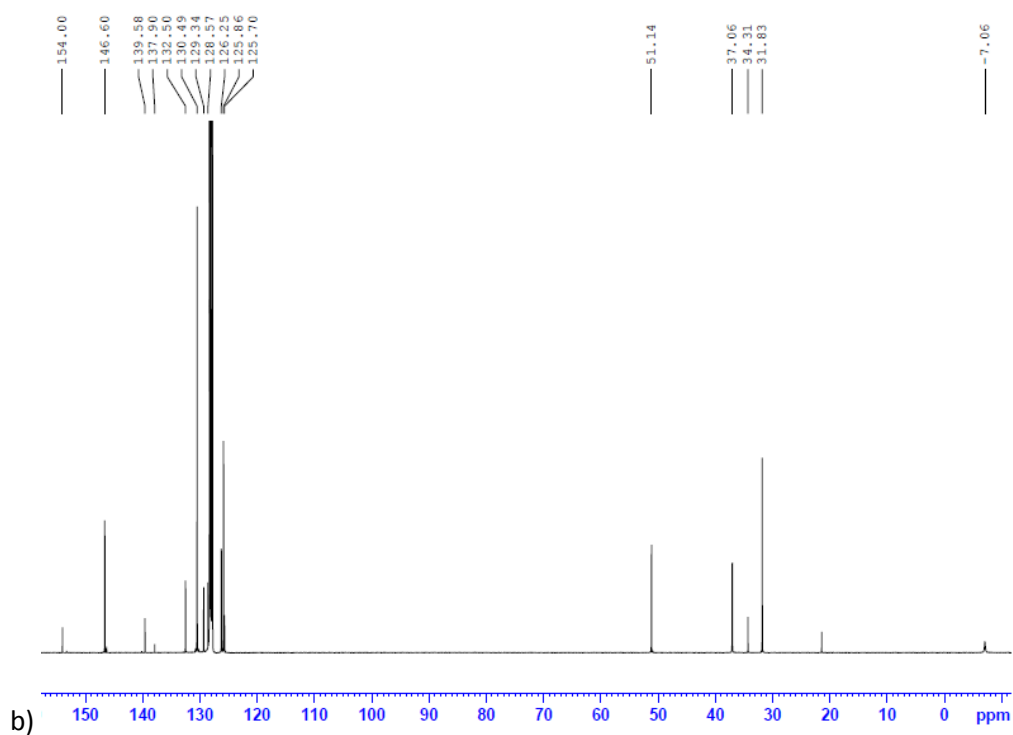
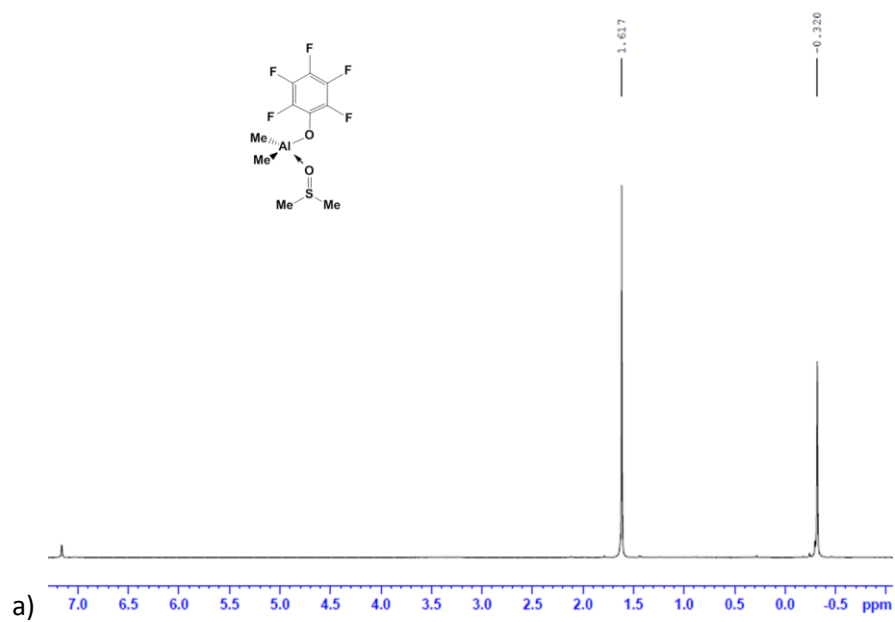


Figura I.11. Espectros de 12: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN. c) ^{19}F -RMN.



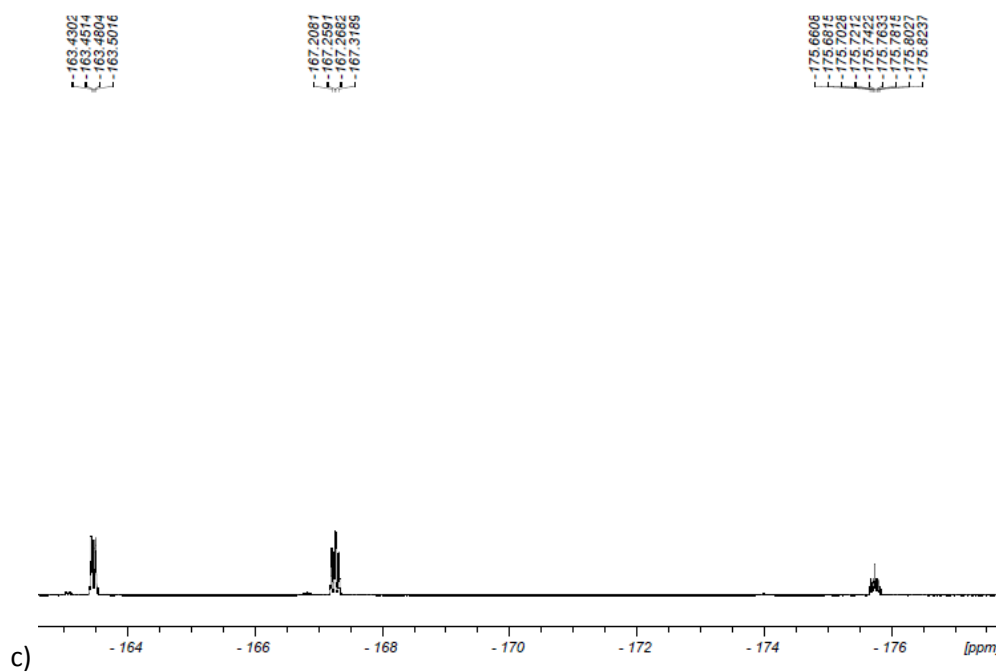
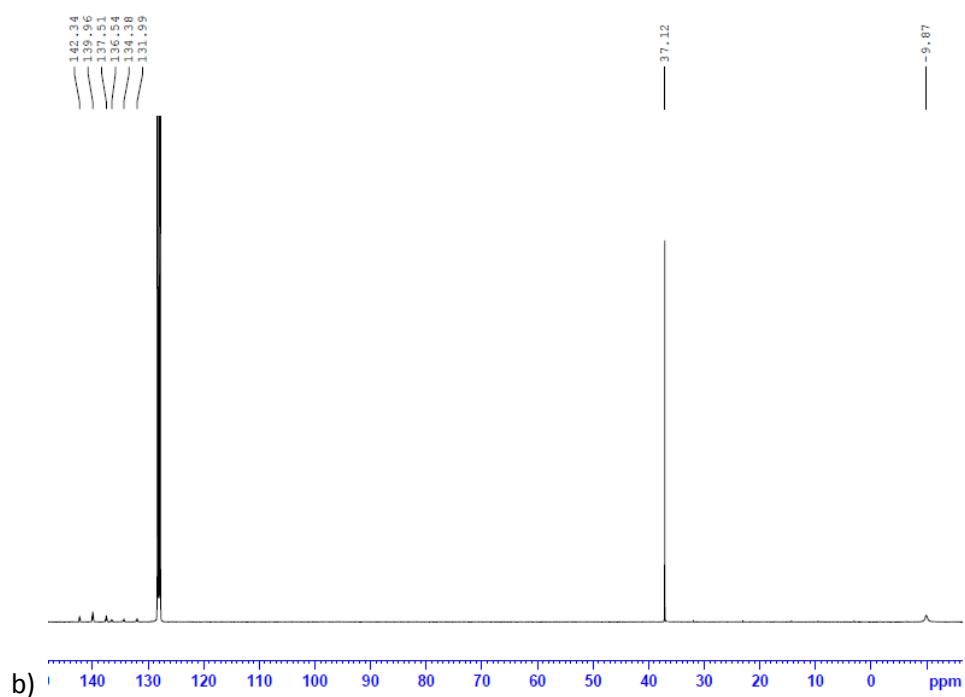


Figura I.12. Espectros de **13**: a) ^1H -RMN. b) ^7Li -RMN.

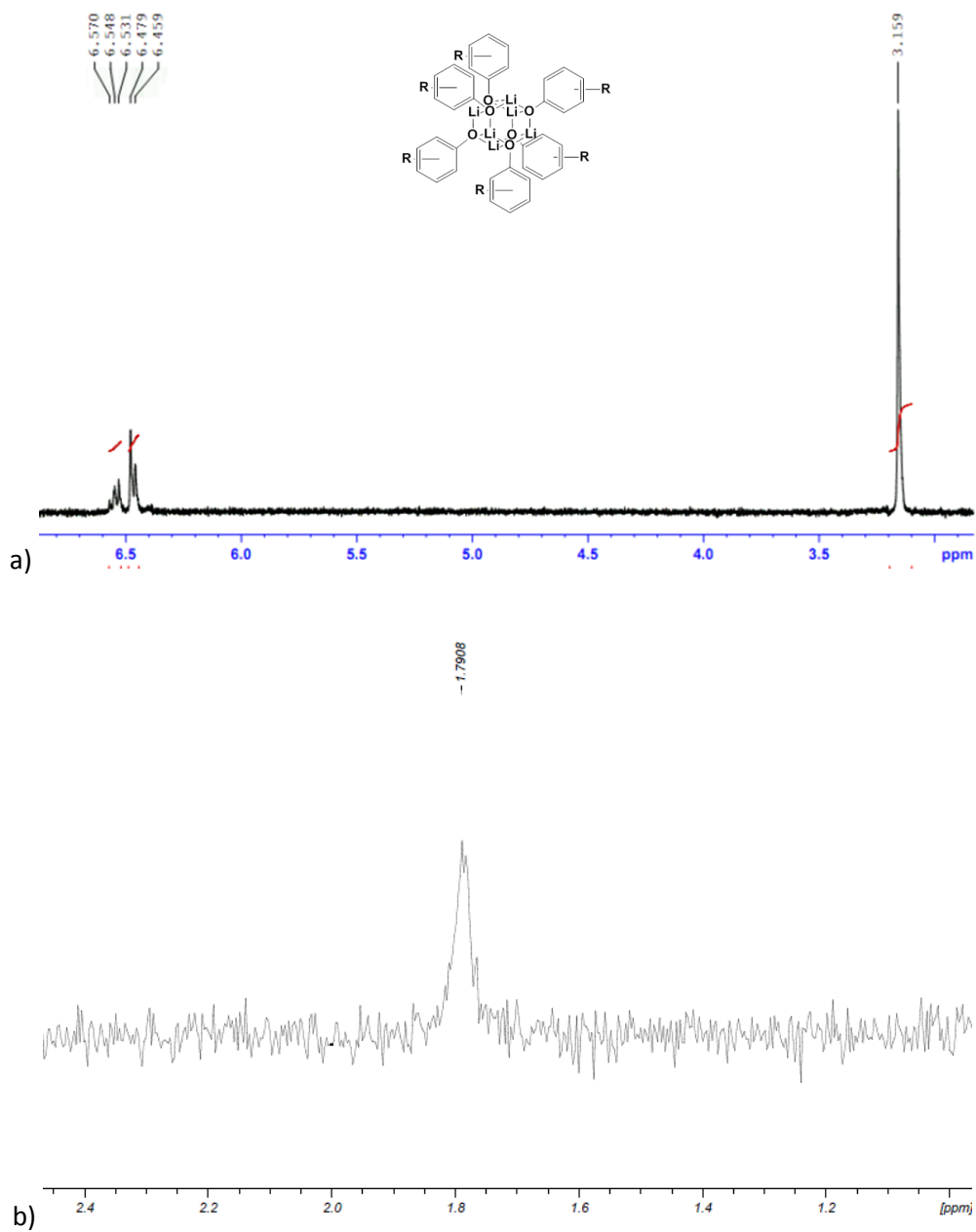


Figura I.13. Espectros de **14**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.

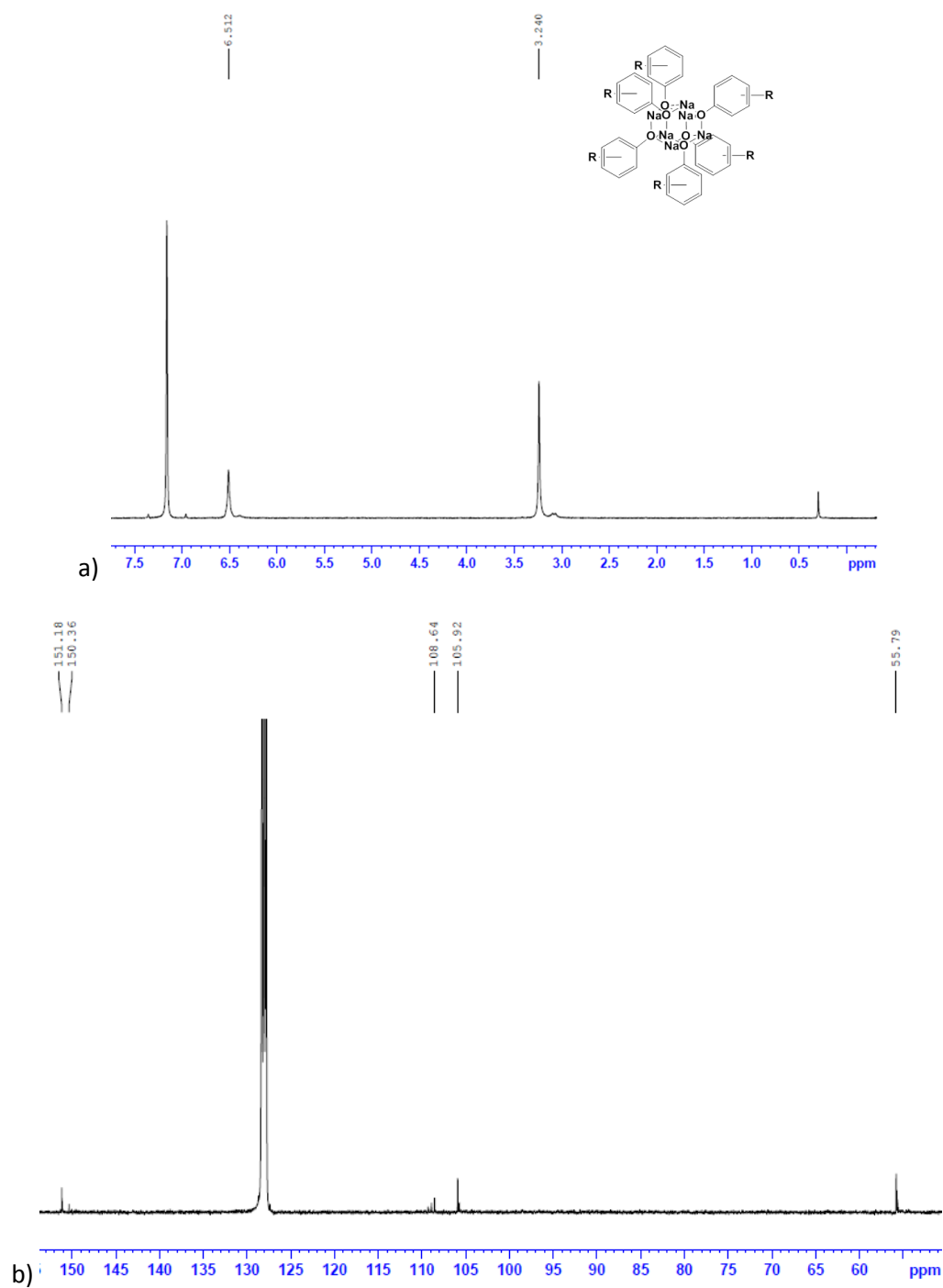
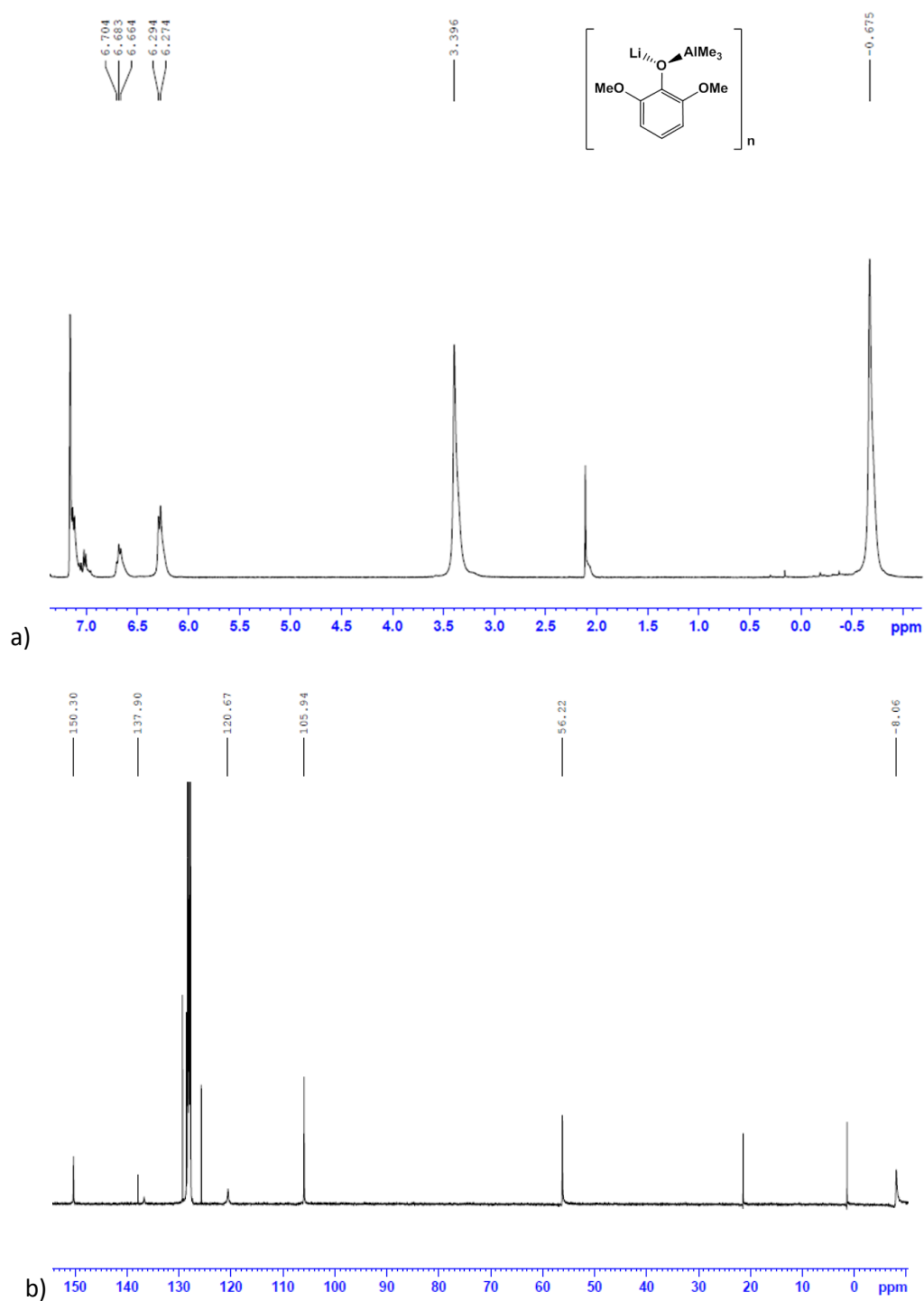


Figura I.14. Espectros de **16**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN. c) ^7Li -RMN.



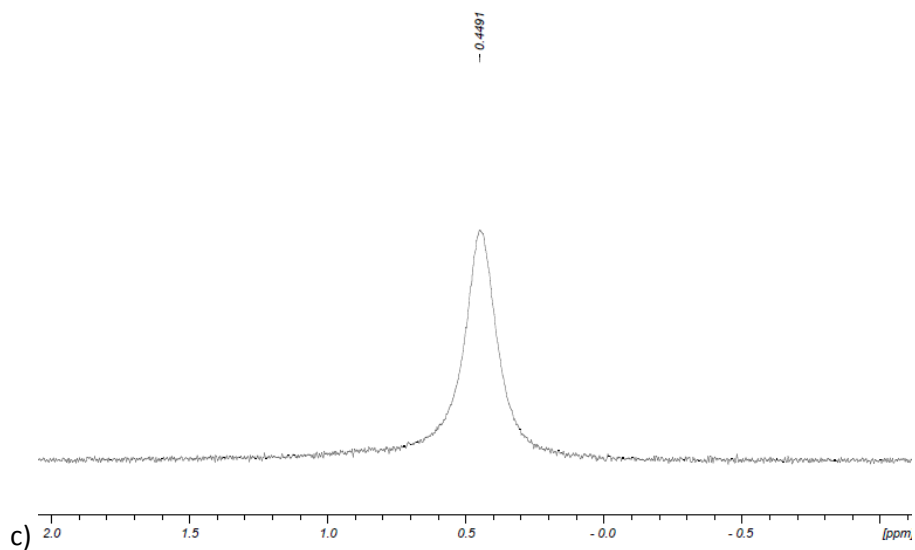
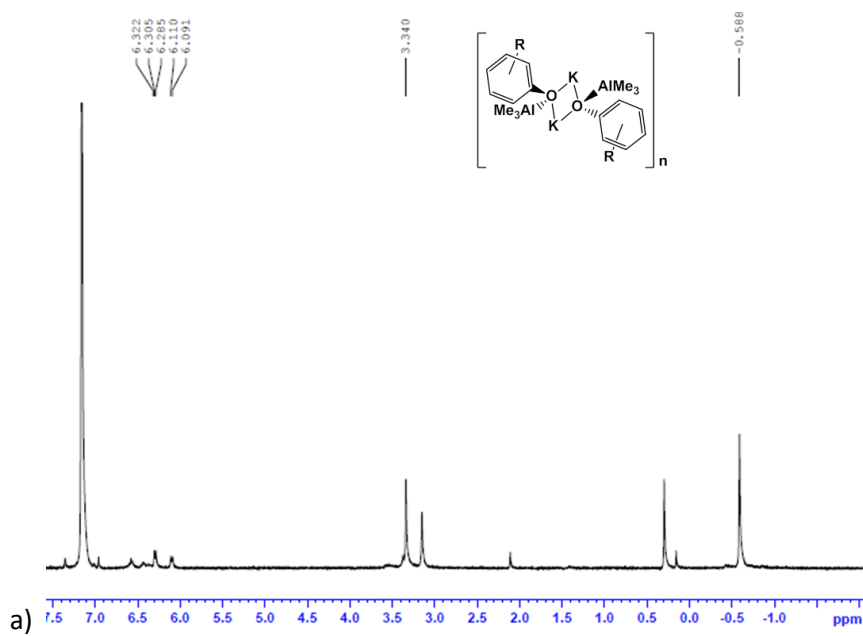


Figura I.15. Espectros de bruto de reacción de **18**: a) ^1H -RMN. b) ^1H - ^{13}C -HSQC.



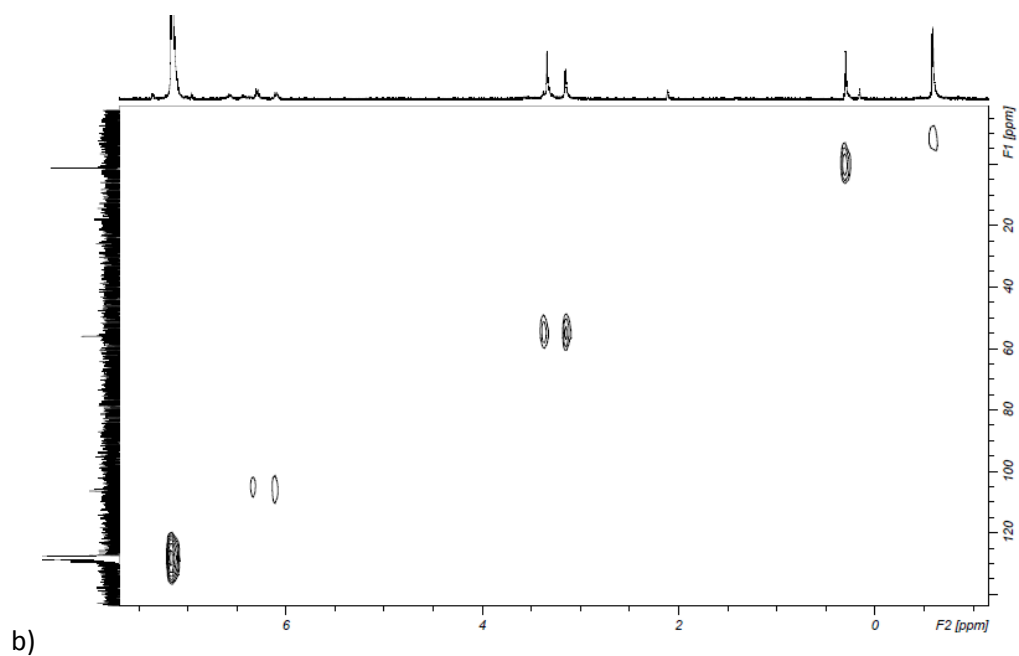
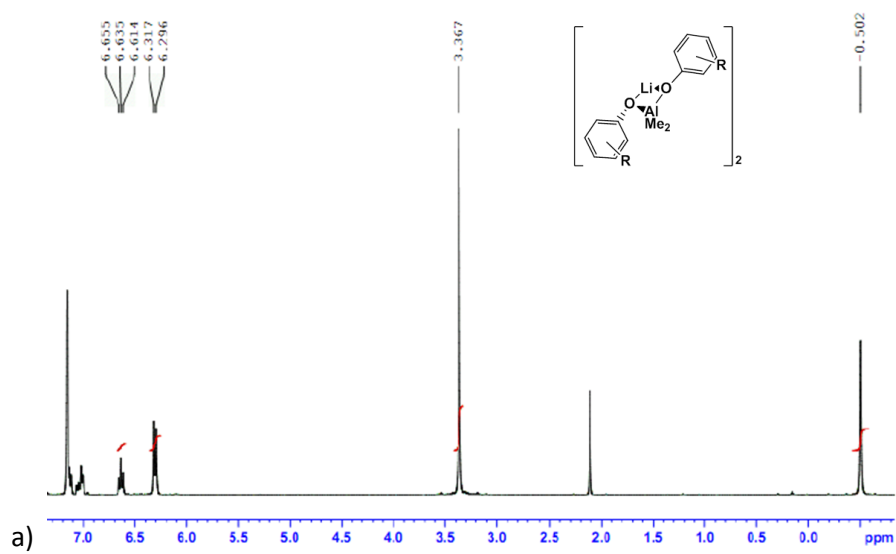


Figura I.16. Espectros de **19**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN. c) ^7Li -RMN.



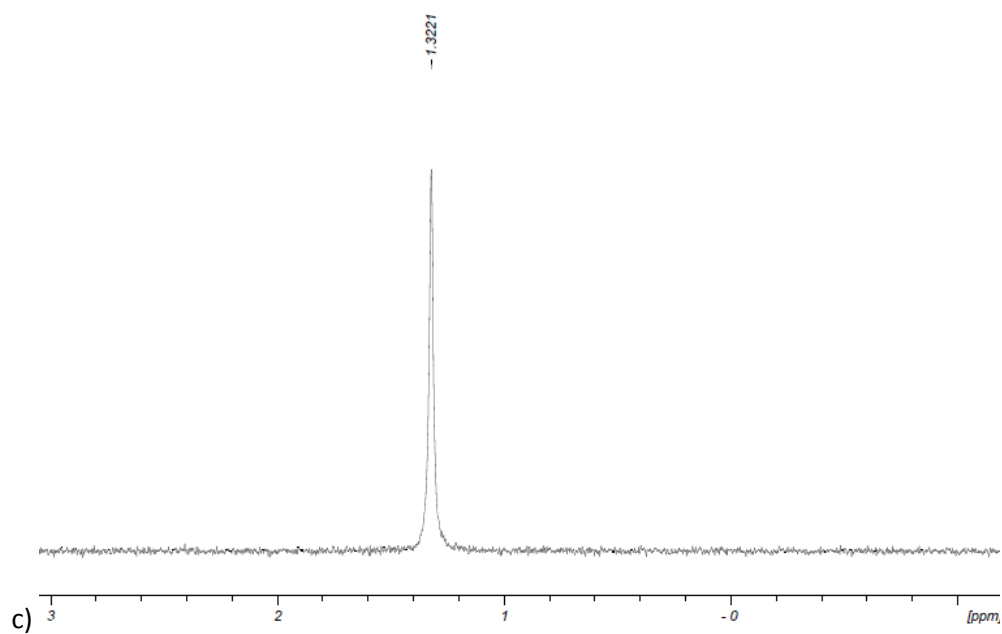
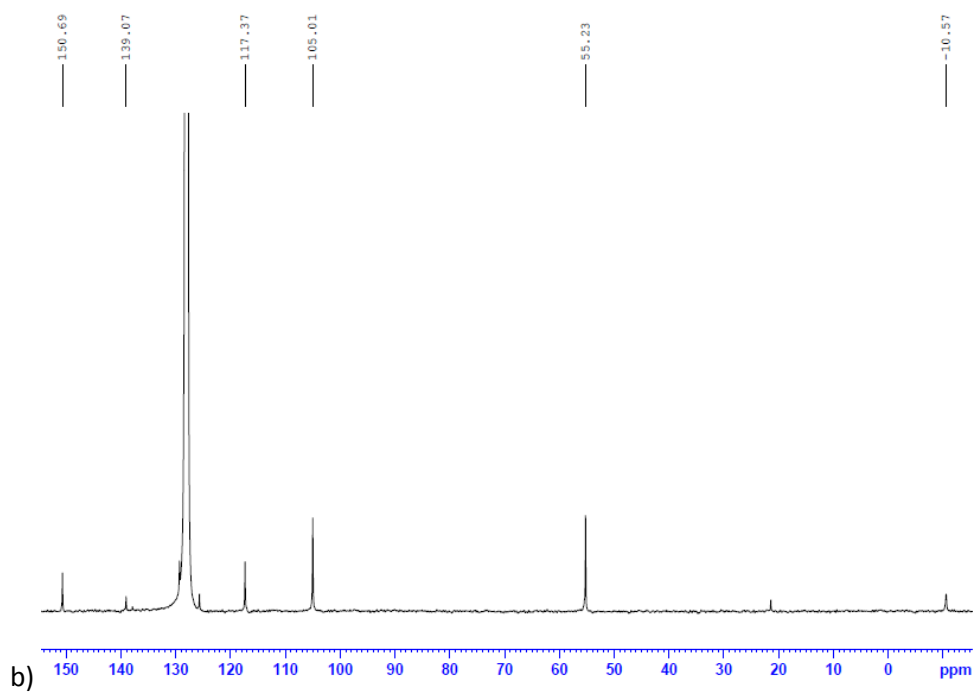


Figura I.17. Espectros de **20**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.

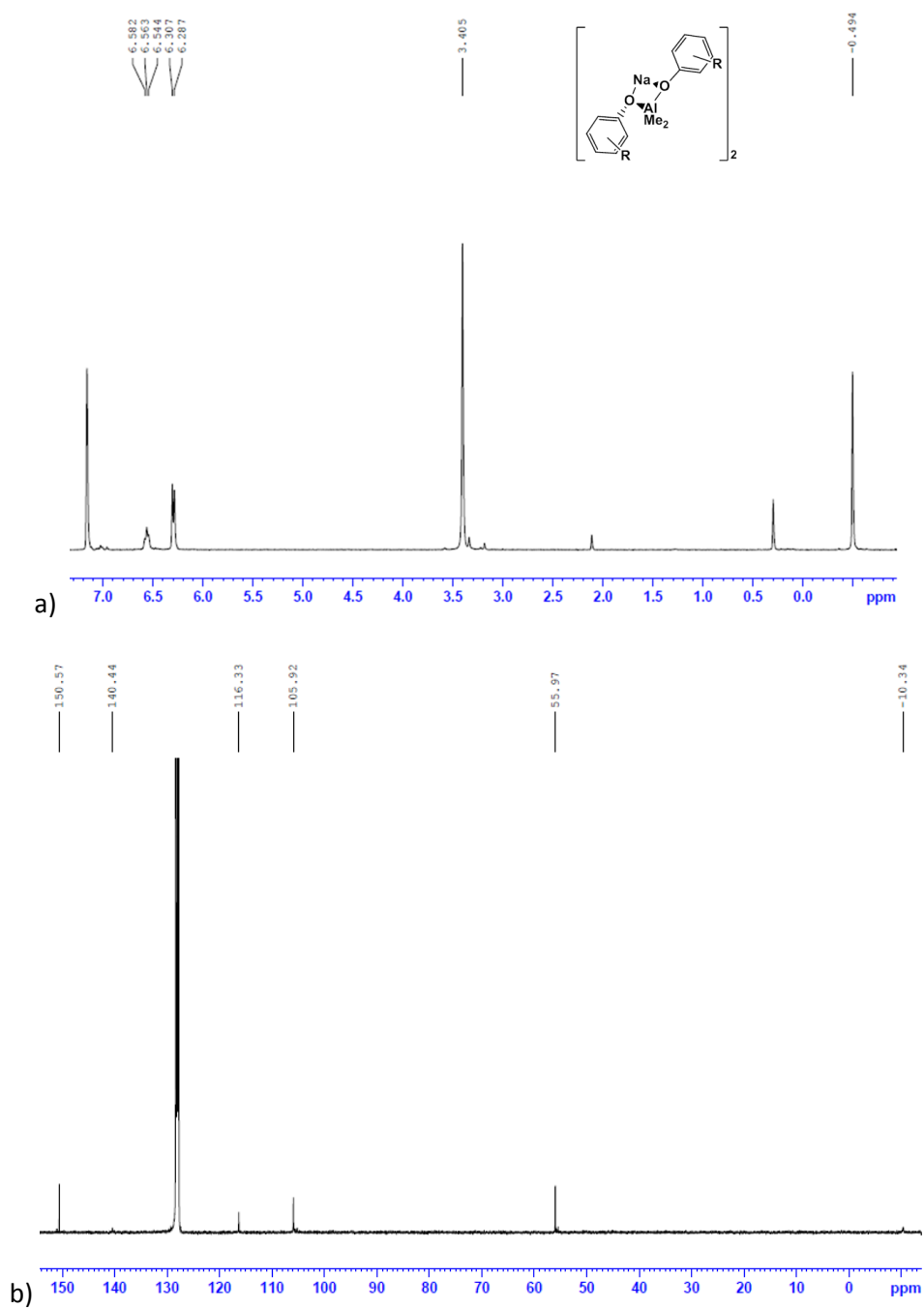


Figura I.18. Espectro de ^1H -RMN en THF-d_8 de **21**.

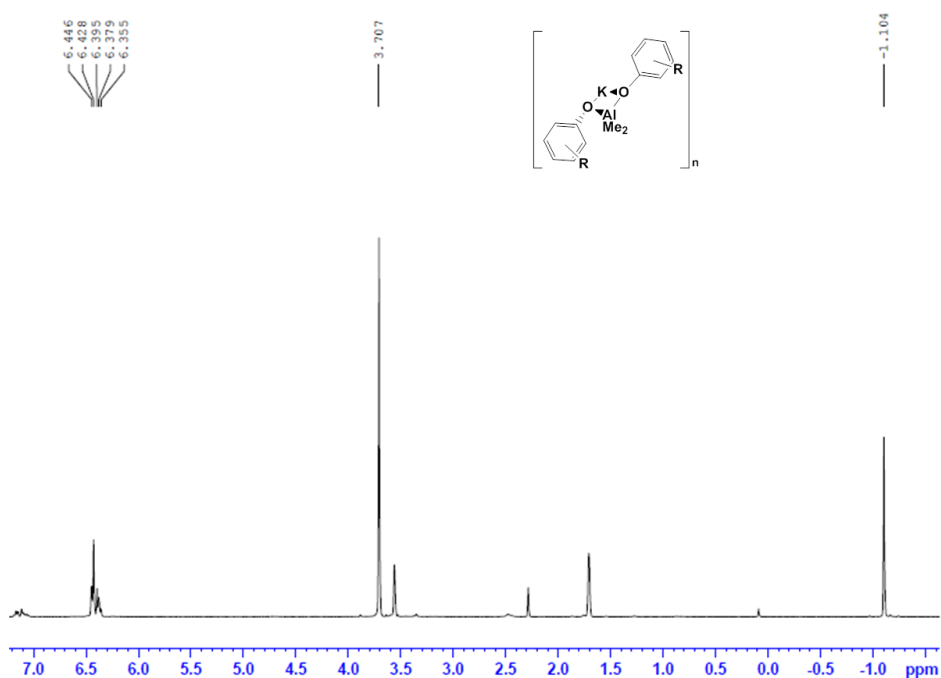
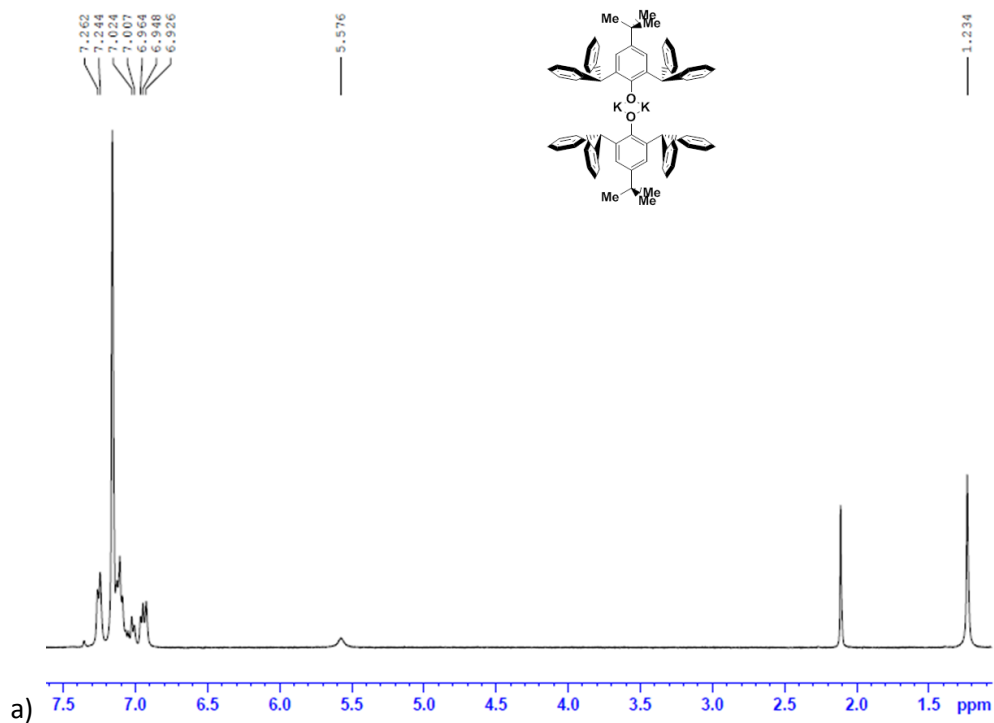


Figura I.19. Espectros de **22**: a) ^1H -RMN. b) ^1H - ^{13}C -HSQC.



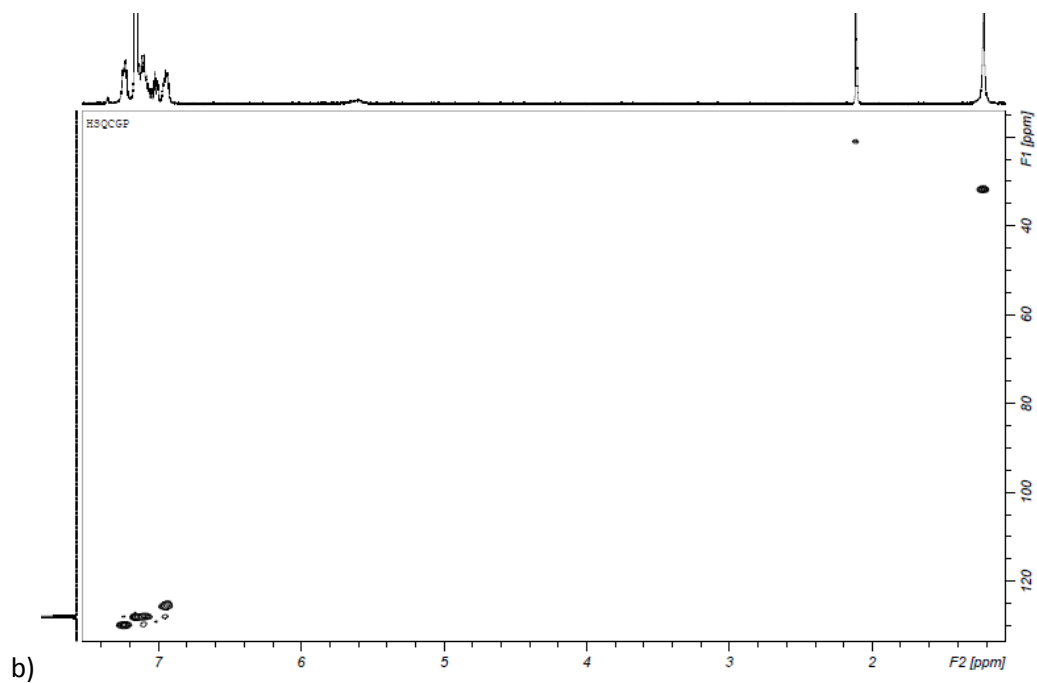
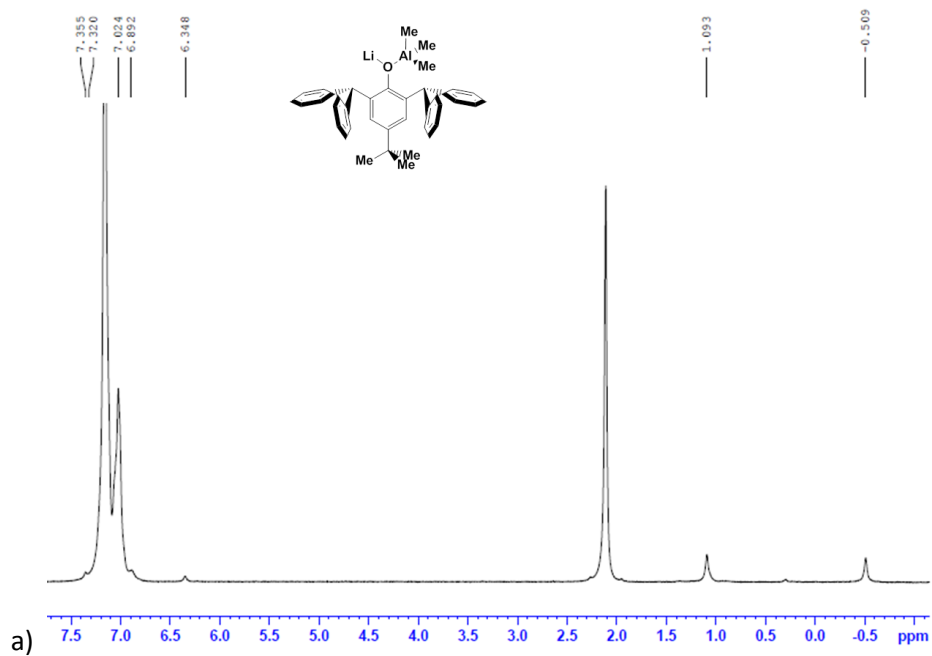


Figura I.20. Espectros de **23**: a) ^1H -RMN. b) ^1H - ^{13}C -HSQC. c) ^7Li -RMN.



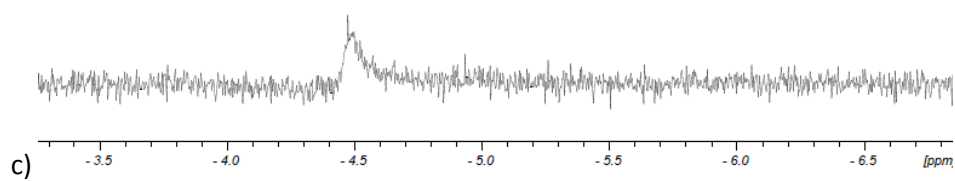
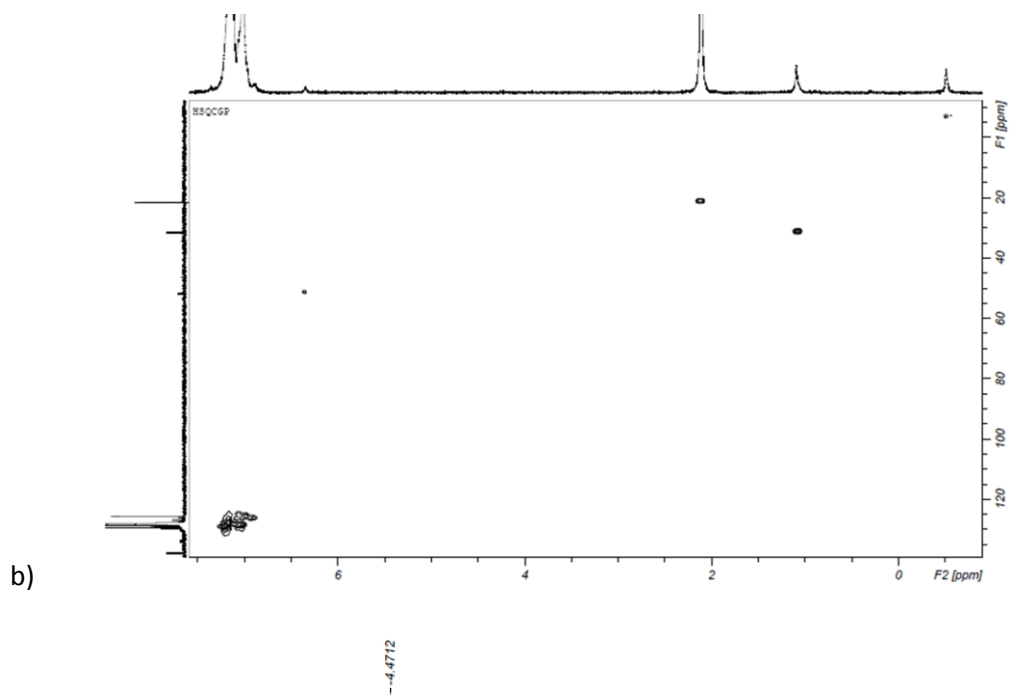


Figura I.21. Espectros de **25**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN.

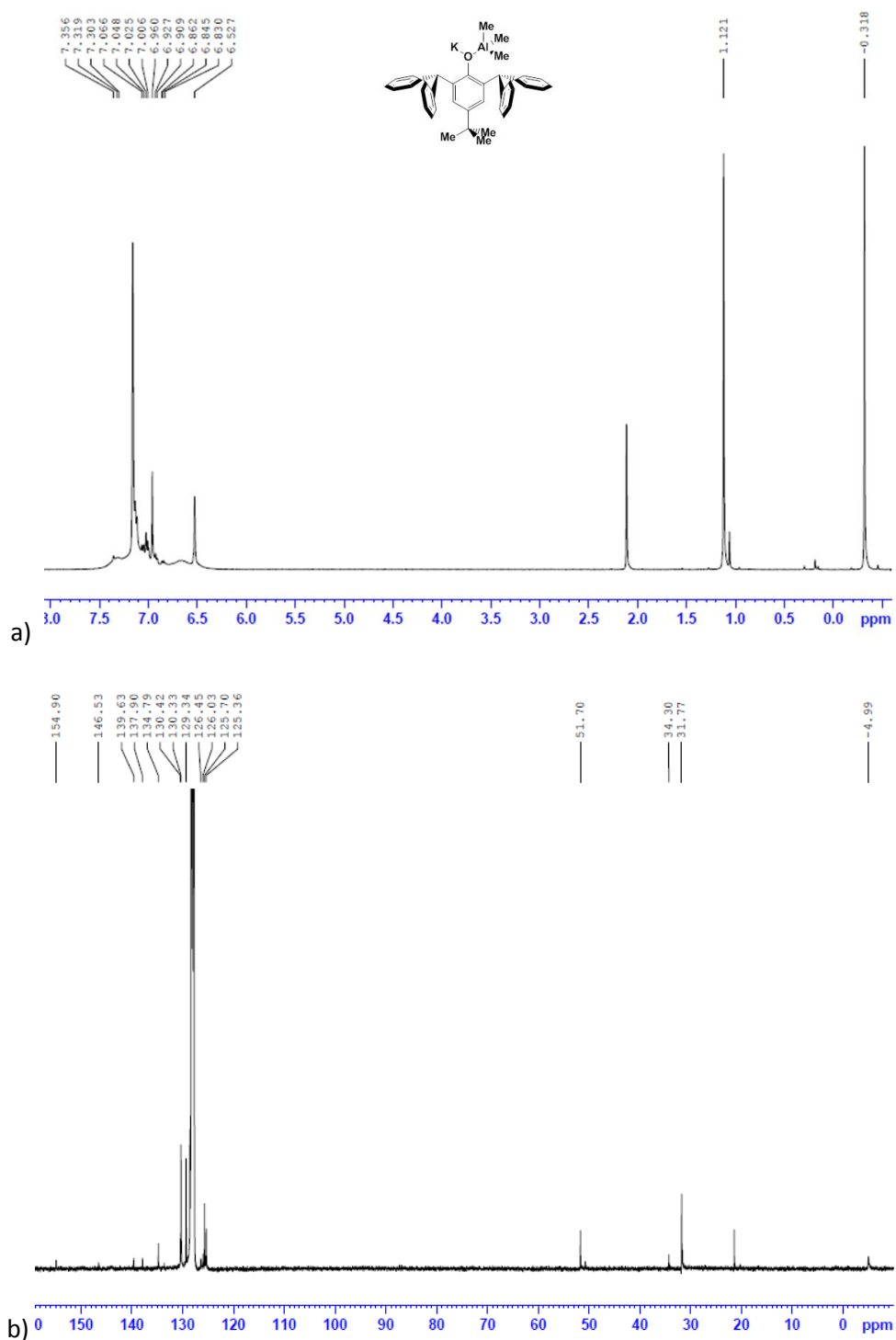
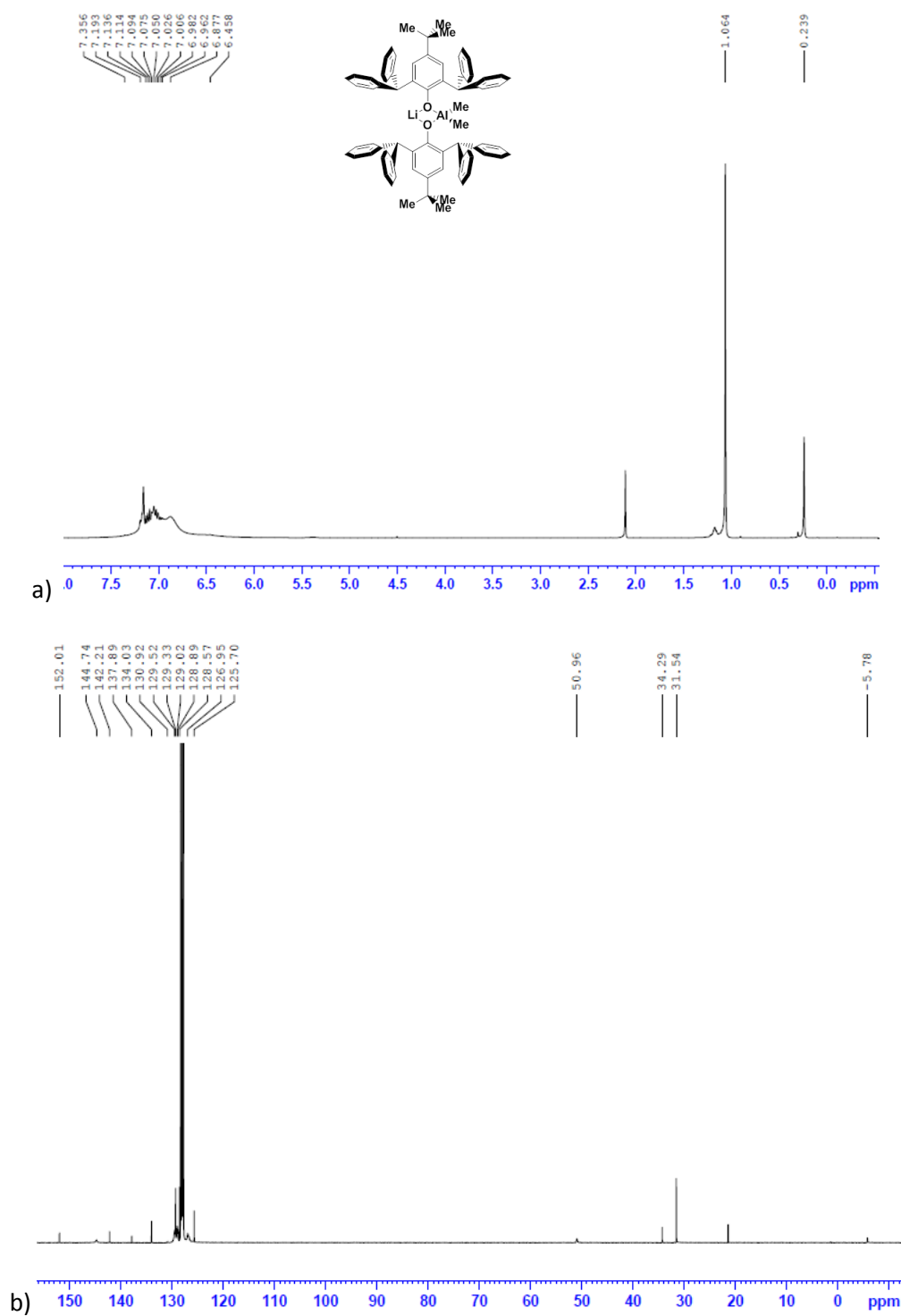


Figura I.22. Espectros de **26**: a) ^1H -RMN. b) ^{13}C -RMN. c) ^7Li -RMN.





- RMN.



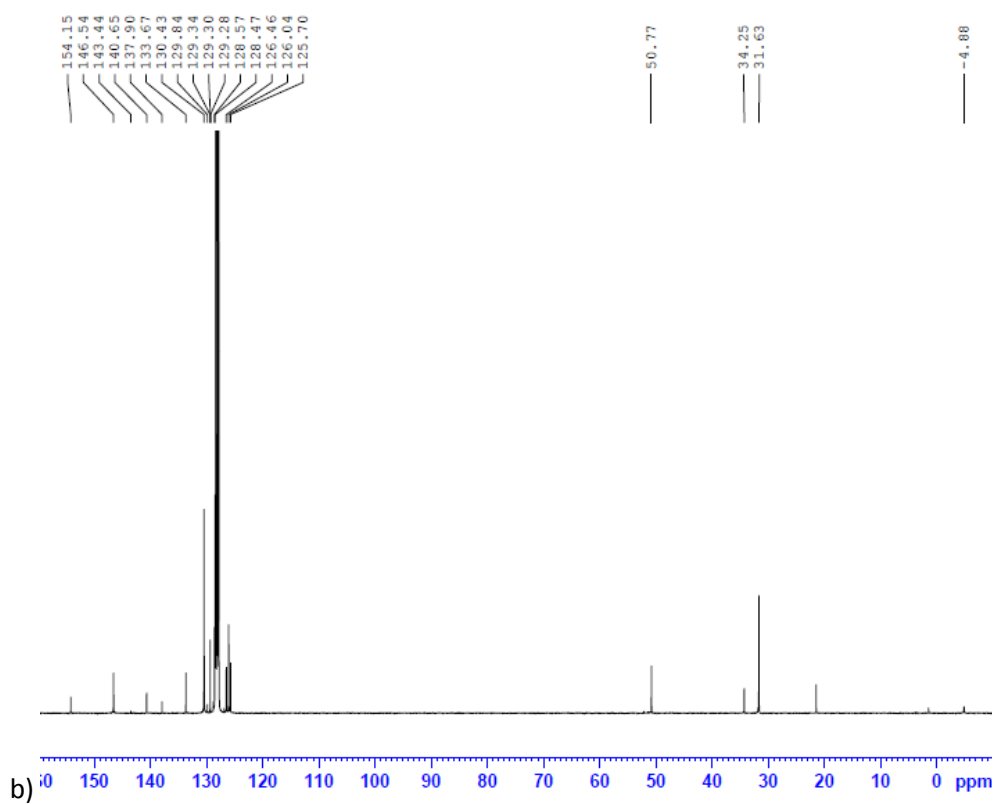
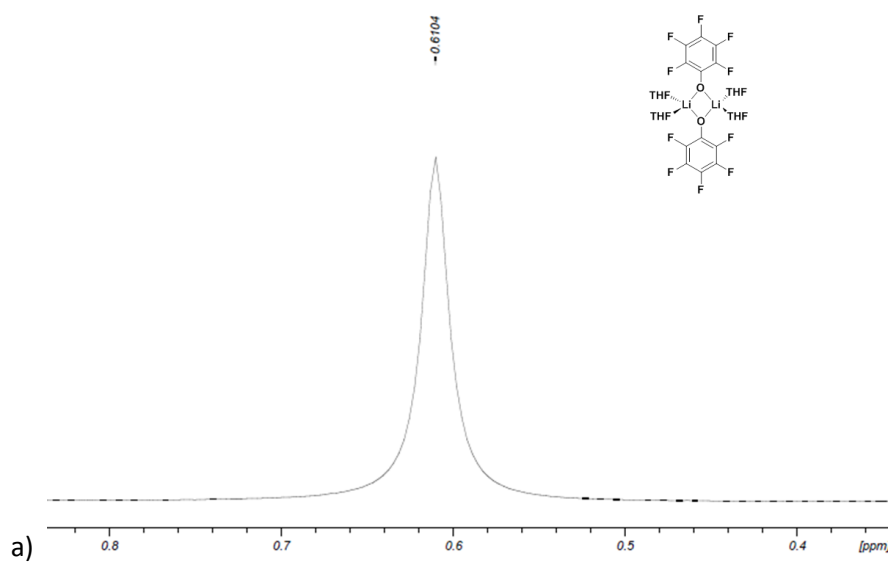


Figura I.24. Espectros de **29**: a) ^7Li -RMN. b) ^{19}F -RMN.



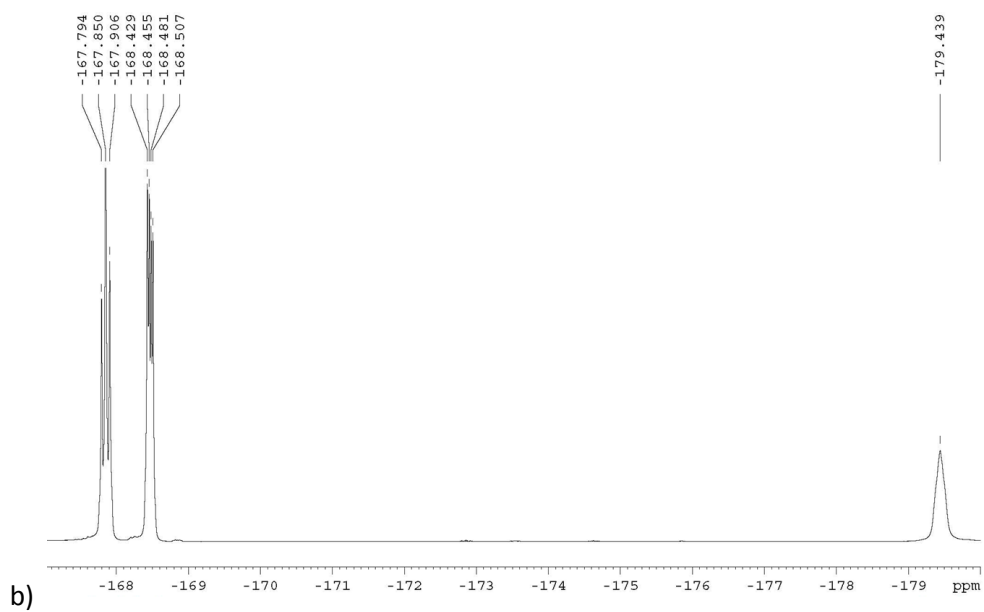
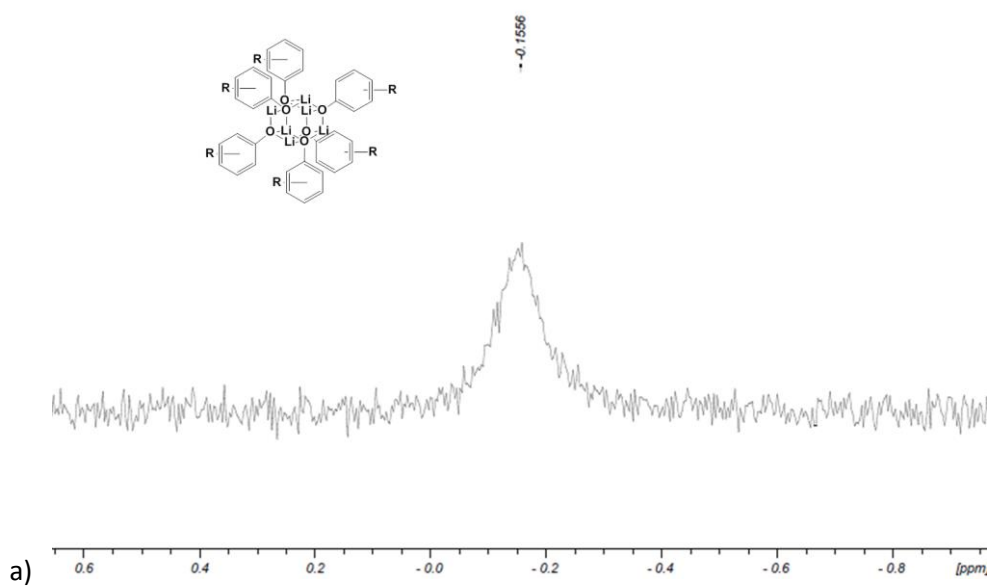


Figura I.25. Espectros de **30**: a) ⁷Li-RMN. b) ¹⁹F-RMN.



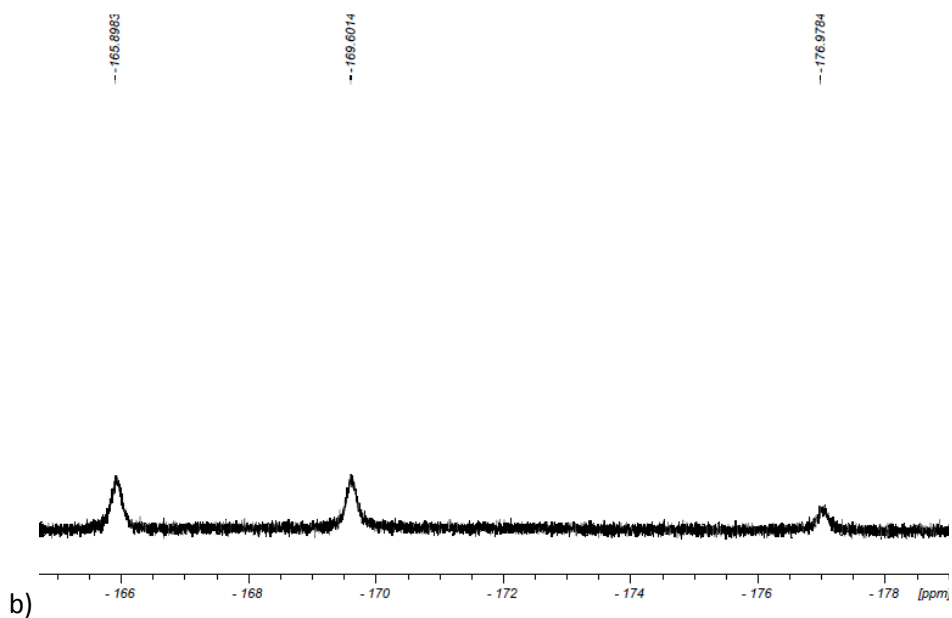


Figura I.26. Espectro de ^{19}F -RMN de 31.

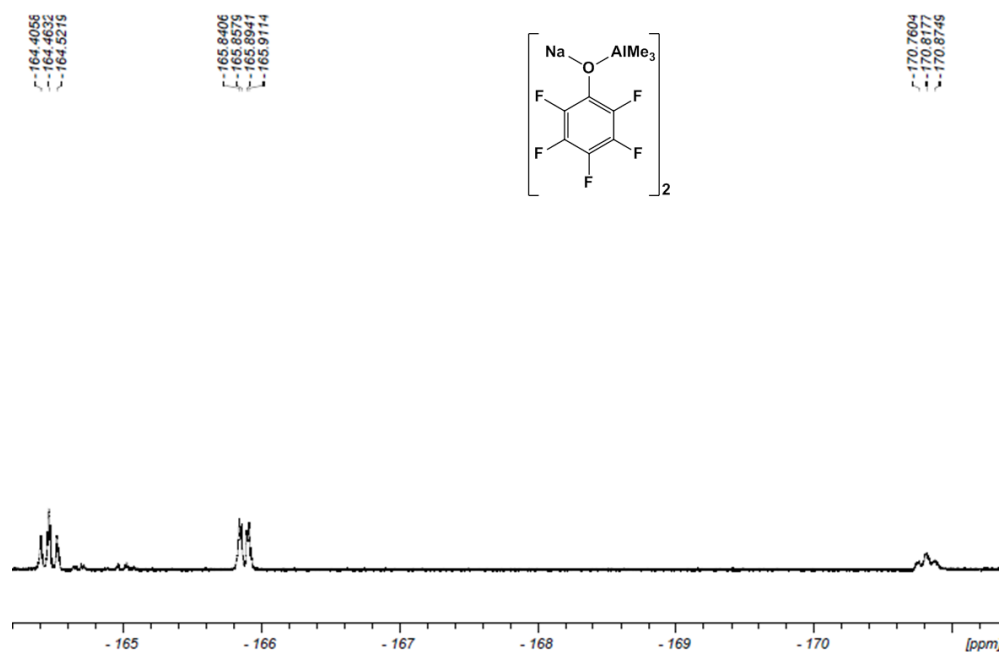


Figura I.27. Espectro de ^{19}F -RMN de **32**.

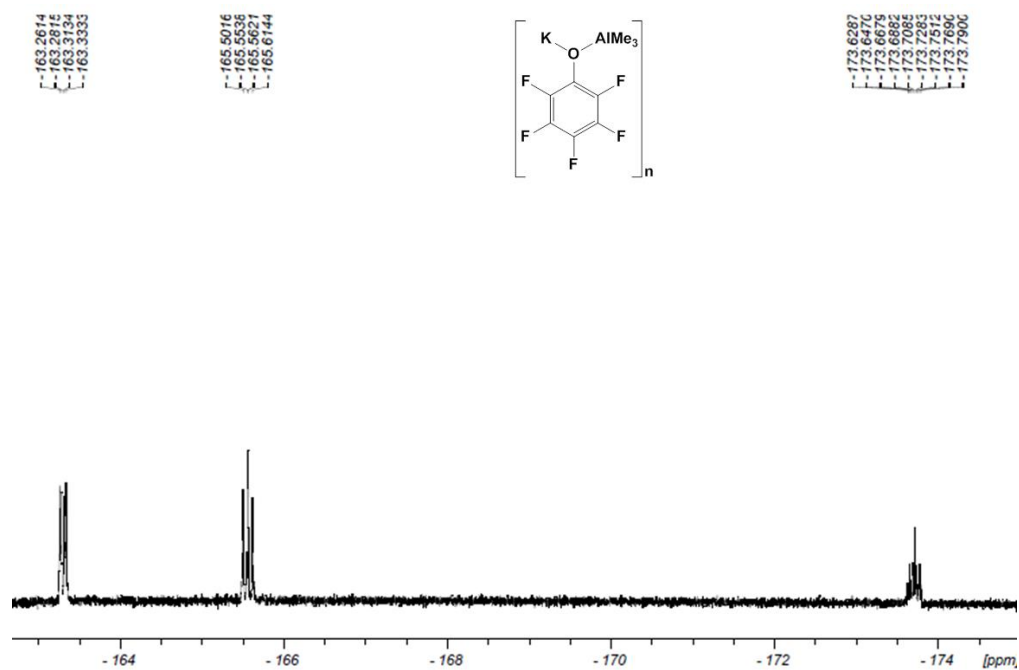
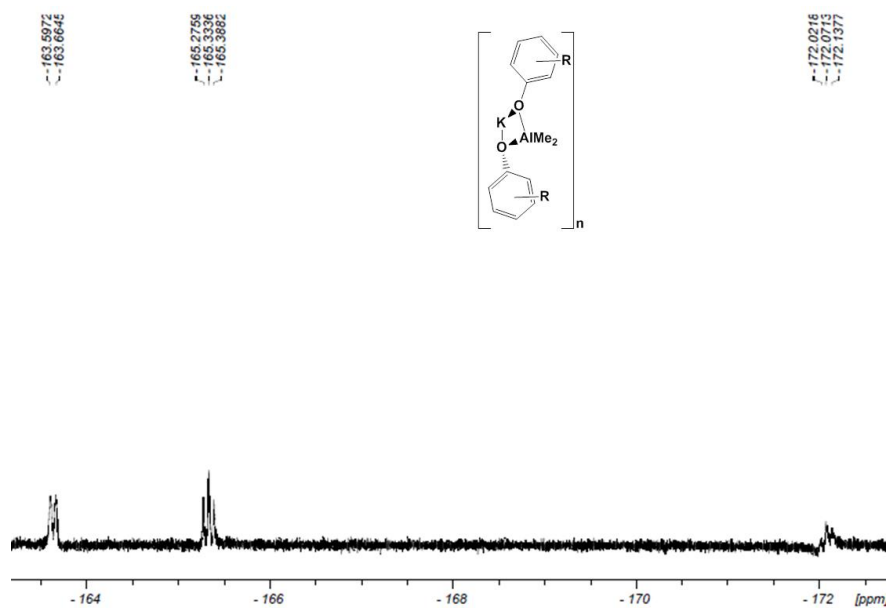


Figura I.28. Espectro de ^{19}F -RMN de **33**.



Anexo II: Estudios de DOSY-2D.

Figura II.1. Espectro DOSY-2D del compuesto 3.



Figura II.2. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para el compuesto 3.

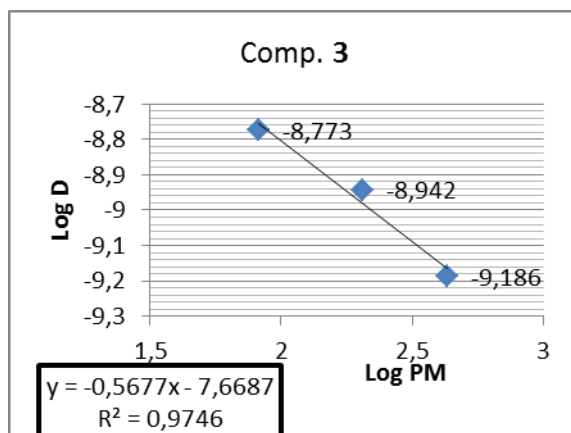


Figura II.3. Espectro DOSY-2D del compuesto 5.



Figura II.4. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para el compuesto 5.

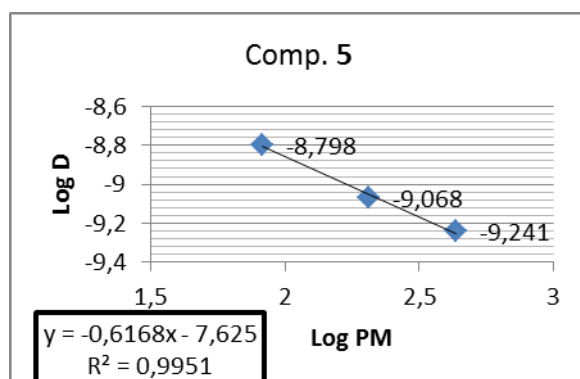


Figura II.5. Espectro DOSY-2D del compuesto 7.

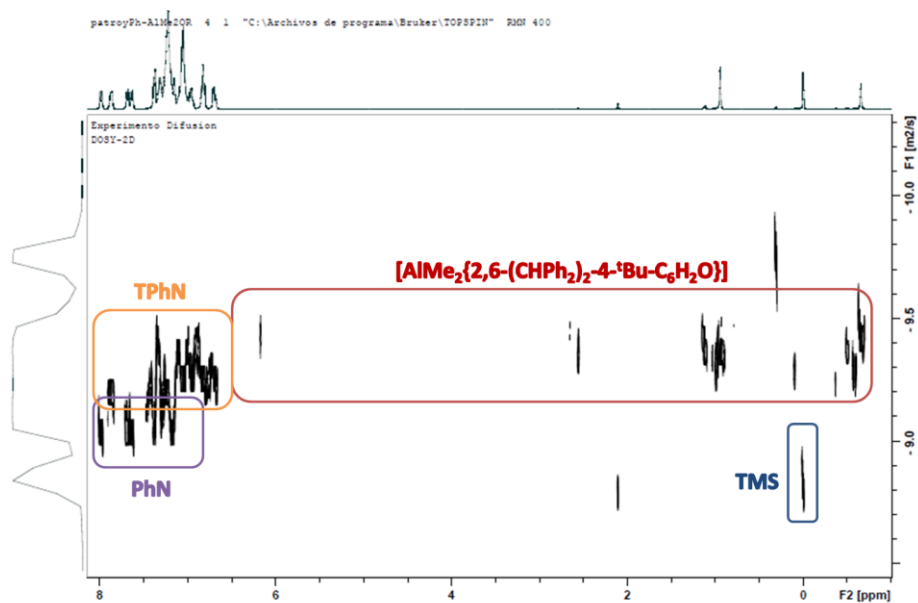


Figura II.6. Espectro DOSY-2D del compuesto 8.

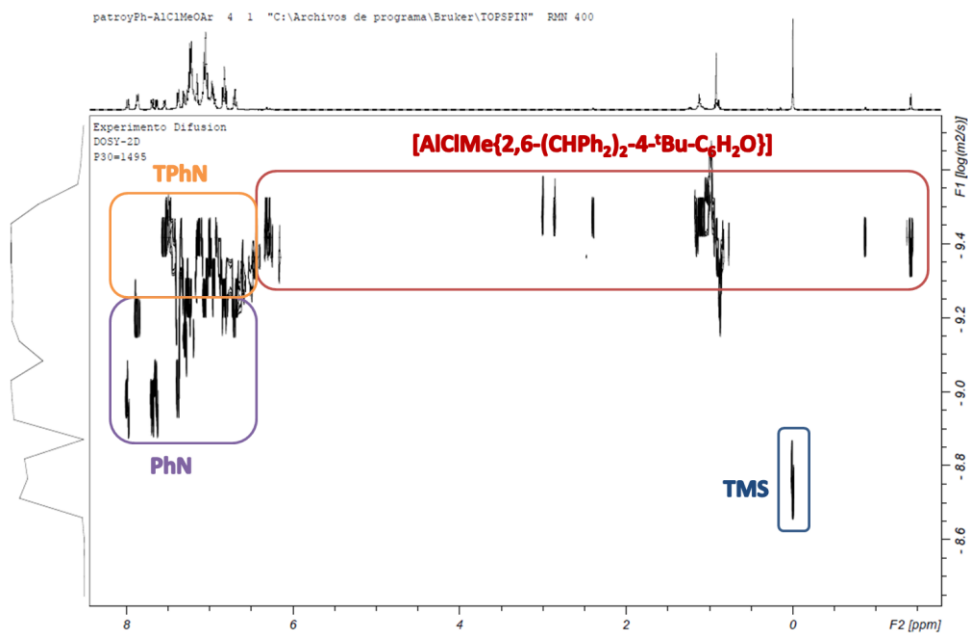


Figura II.7. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para los compuestos **7** y **8**.

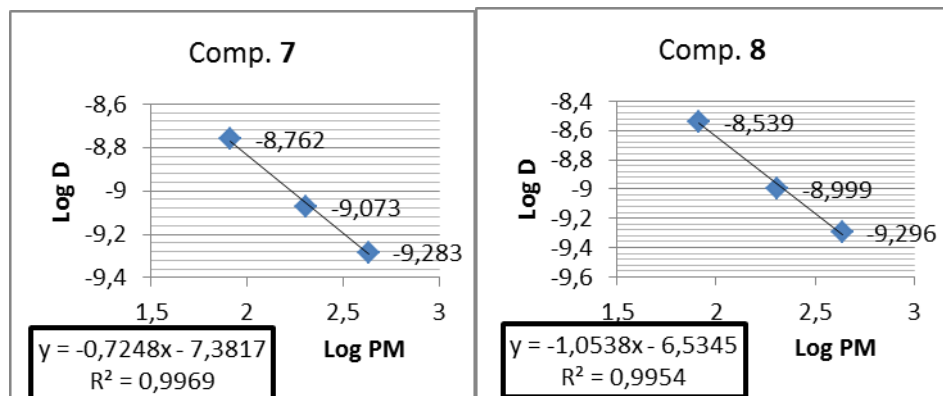


Figura II.8. Espectro DOSY-2D del compuesto **10**.

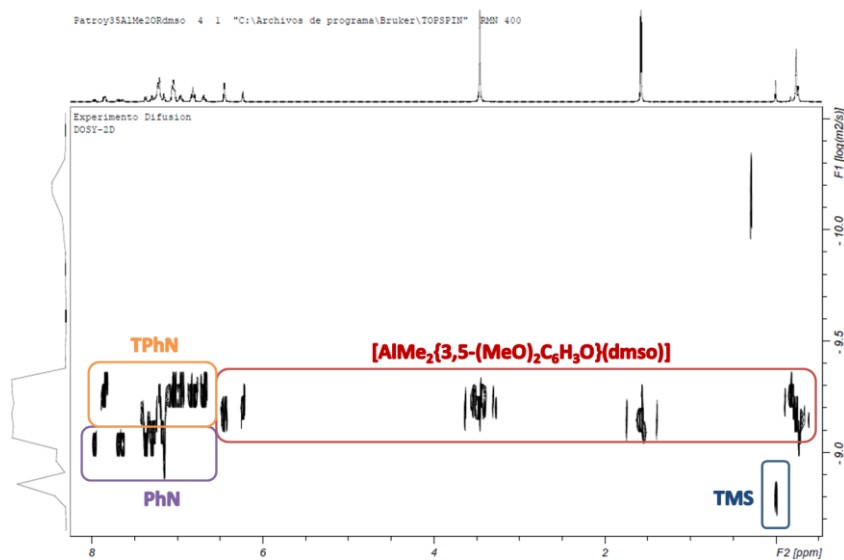


Figura II.9. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para el compuesto **10**.

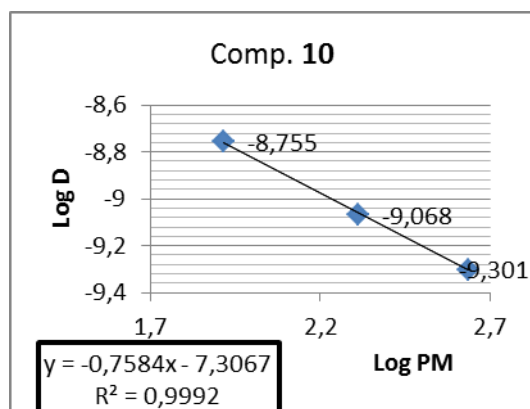


Figura II.10. Espectro DOSY-2D del compuesto **14**.



Figura II.11. Espectro DOSY-2D del compuesto 15.



Figura II.12. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para los compuestos 14 y 15.

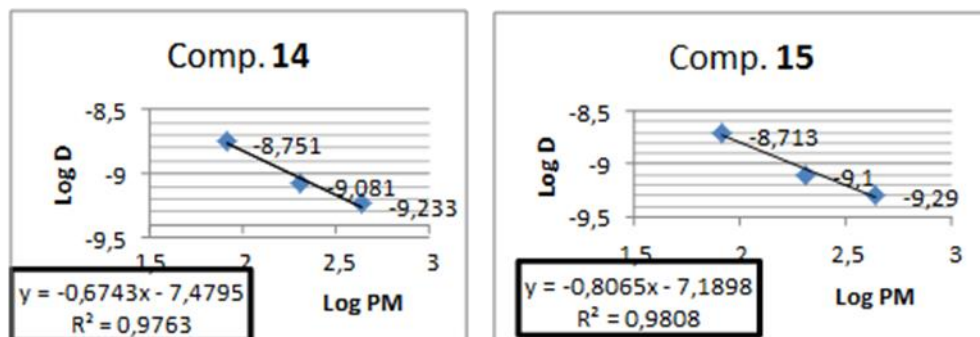


Figura II.13. Espectro DOSY-2D del compuesto **16**.

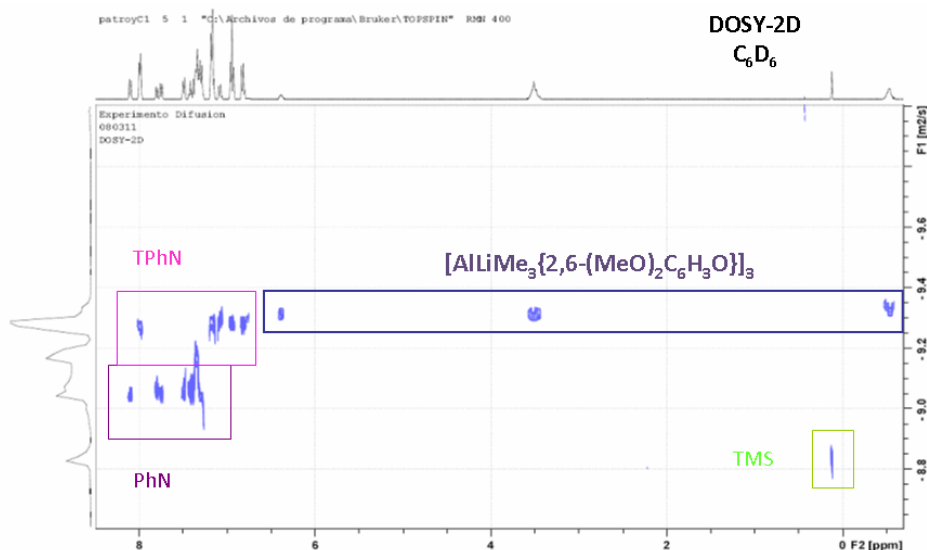


Figura II.14. Espectro DOSY-2D del compuesto **19**, usando el compuesto **1** como patrón además de TPhN, PhN y TMS.



Figura II.15. a) Correlación entre el coeficiente de difusión y el volumen para el compuesto **19**. b) Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para el compuesto **19** utilizando **1** como un patrón más.

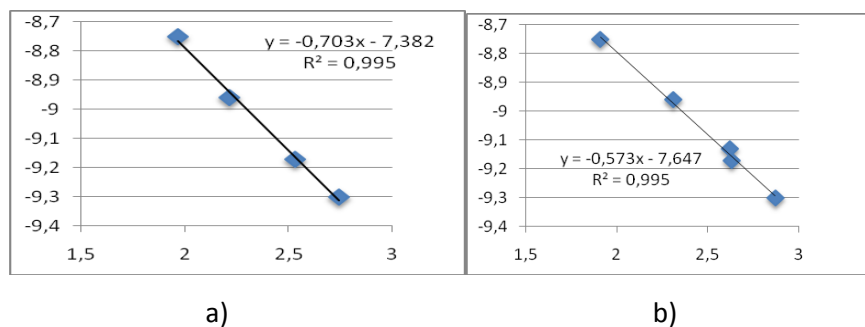


Figura II.16. Espectro DOSY-2D del compuesto **20**.



Figura II.17. Espectro DOSY-2D del compuesto **21**.



Figura II.18. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para los compuestos **20** y **21**.

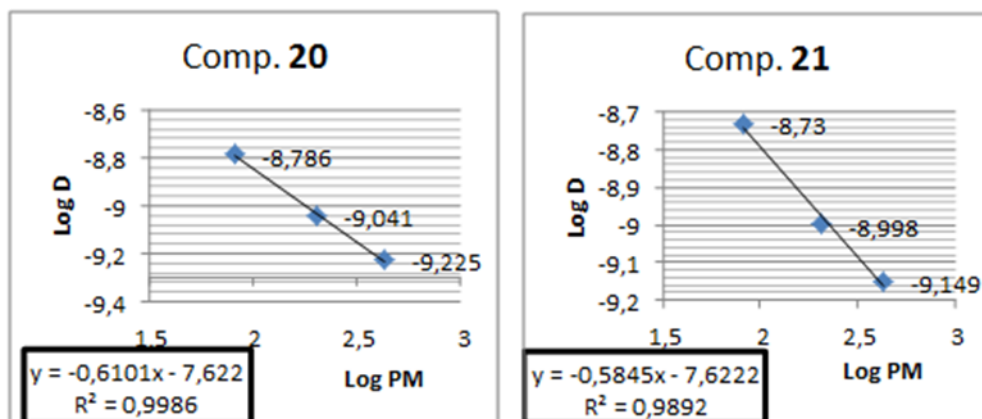


Figura II.19. Espectro DOSY-2D del compuesto **22**.



Figura II.20. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para el compuesto **22**.

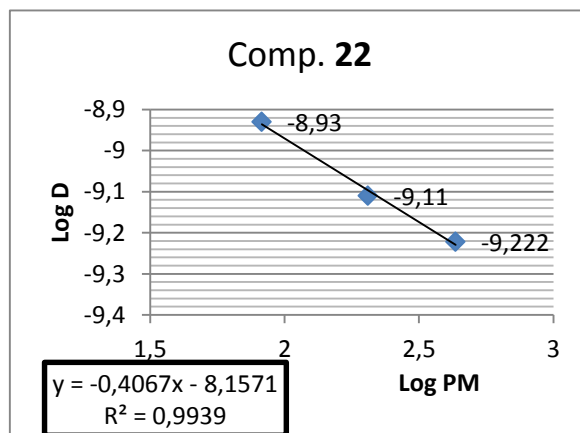


Figura II.21. Espectro DOSY-2D del compuesto **23**.

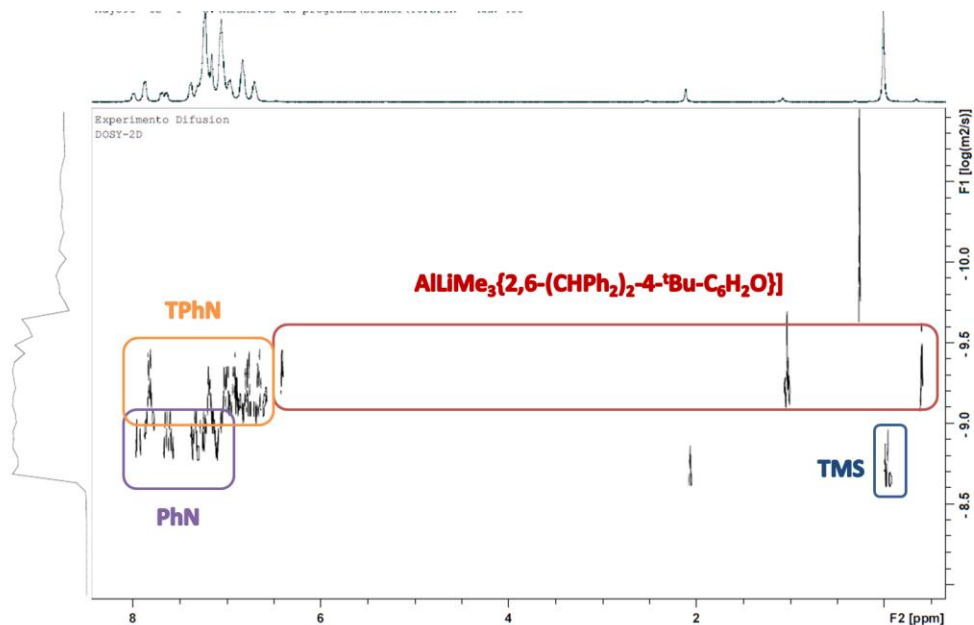


Figura II.22. Espectro DOSY-2D del compuesto **24**.

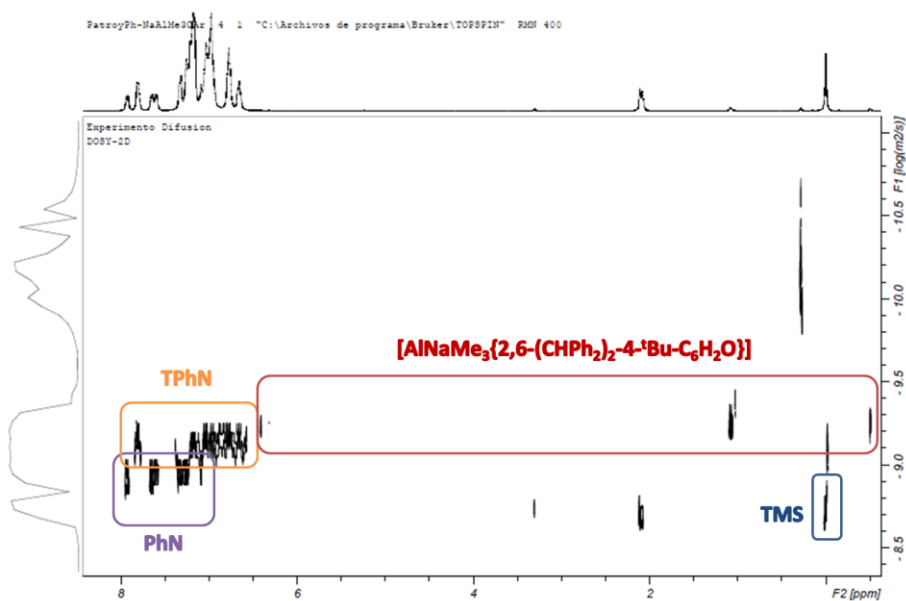
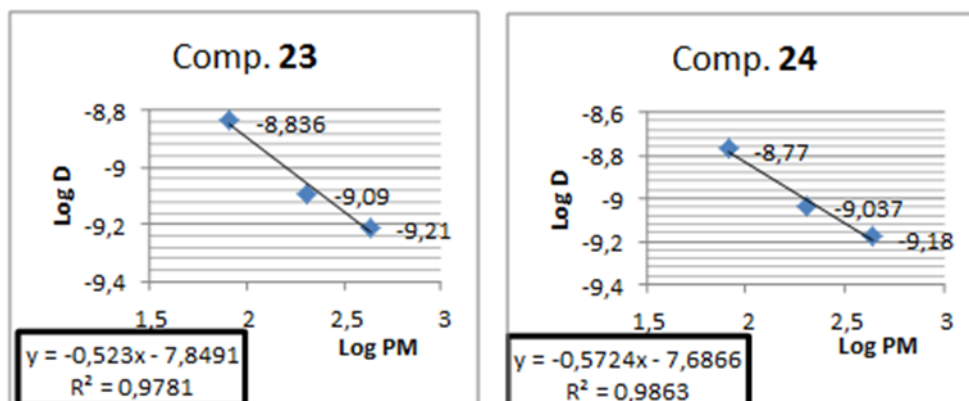


Figura II.23. Espectro DOSY-2D del compuesto 25.



Figura II.24. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para los compuestos 23, 24 y 25.



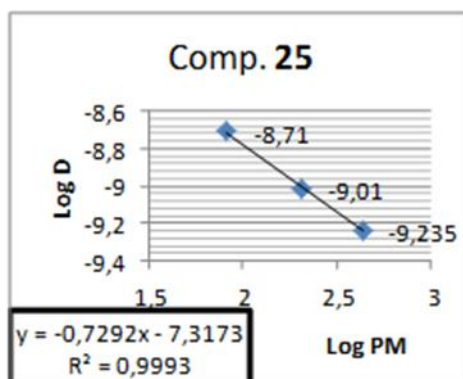


Figura II.25. Espectro DOSY-2D del compuesto 26.

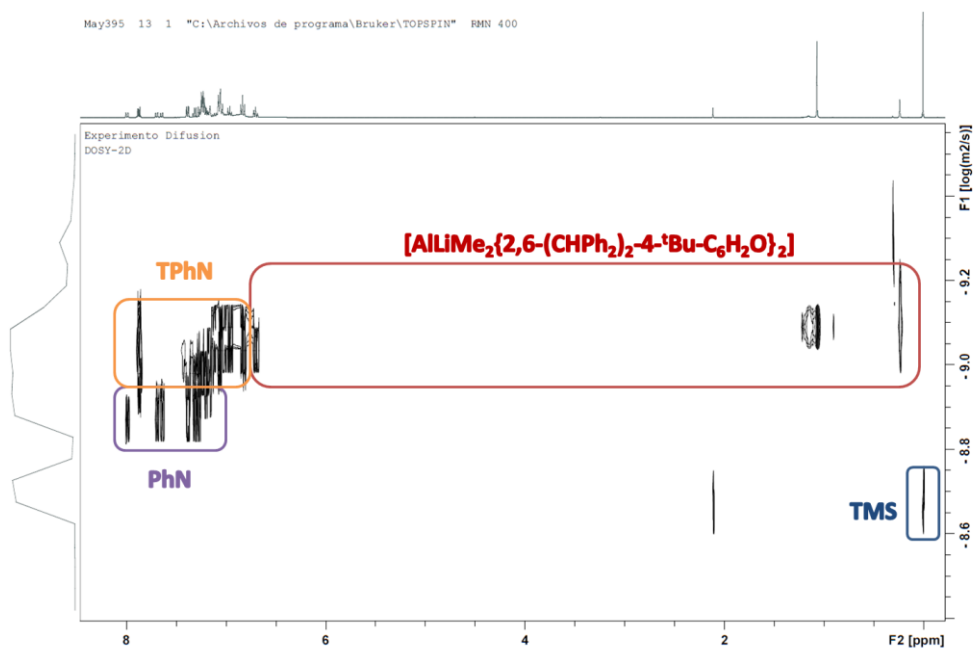


Figura II.26. Espectro DOSY-2D del compuesto 27.

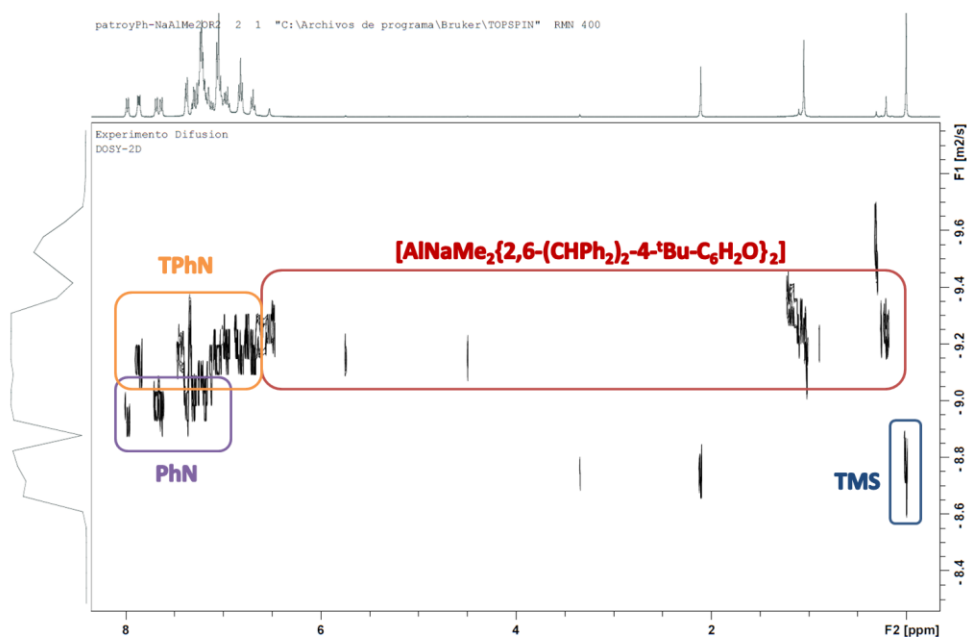


Figura II.28. Espectro DOSY-2D del compuesto 28.

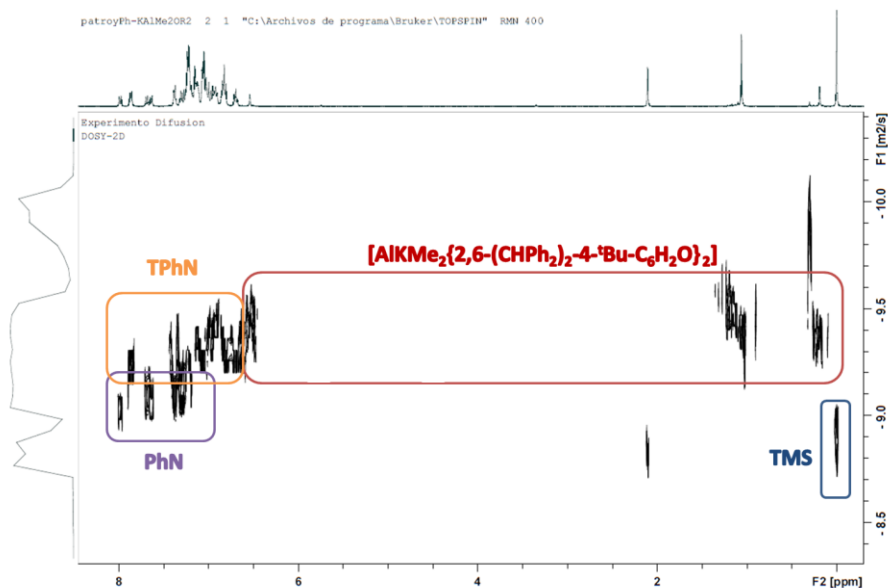
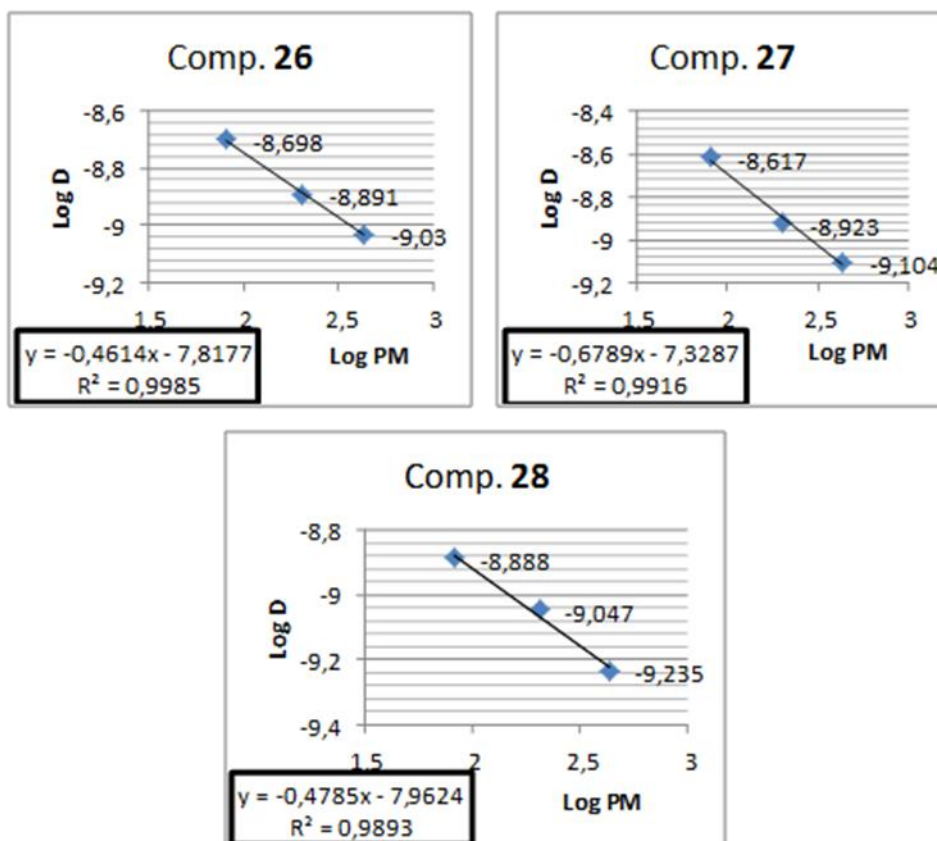


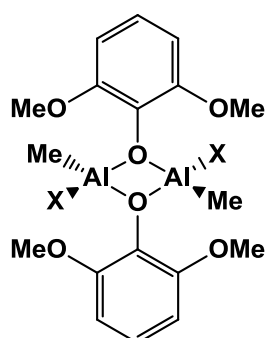
Figura II.29. Correlación entre el coeficiente de difusión y el peso molecular para los compuestos **26**, **27** y **28**.



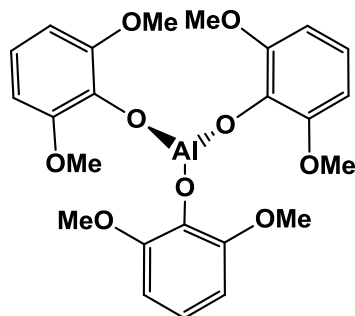
ÍNDICE DE COMPUESTOS

I.- COMPUESTOS HOMOMETÁLICOS DE ALUMINIO:

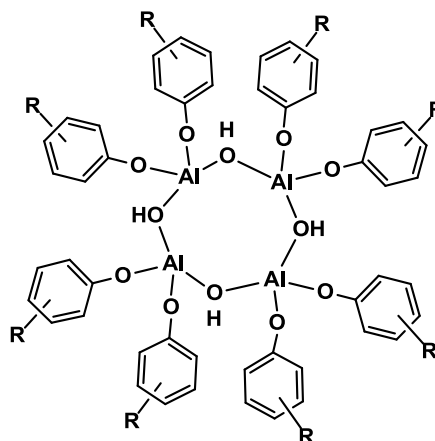
- estructura en estado sólido
- estructura en disolución



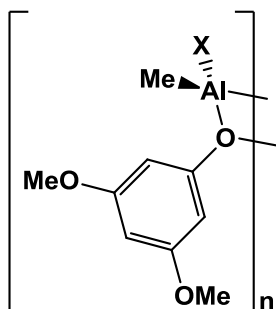
X = Me (1)
Cl (2)



(3)

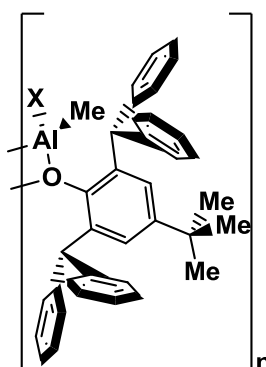


(4)



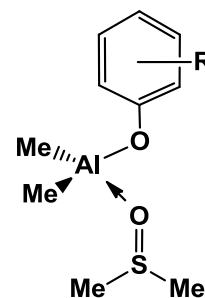
X = Me (5), Cl (6)

- dinuclear
- dinuclear



X = Me (7), Cl (8)

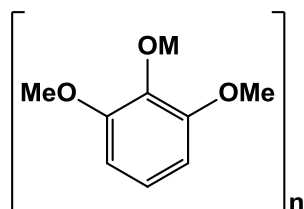
- dinuclear
- mononuclear
- mononuclear



R = 2,6-MeO (9)
3,5-MeO (10)
2,6-(CHPh₂)₂-4-^tBu (11)
2,3,4,5,6-F (12)

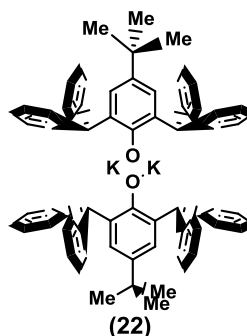
II.- COMPUESTOS HOMOMETÁLICOS DE METALES ALCALINOS

Con 2,6-dimetoxifenóxido



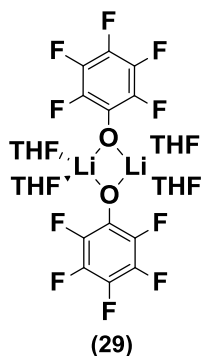
M = Li(13), Na(14), K(15)
-hexanuclear
-hexanuclear
-hexanuclear
-trinuclear
-trinuclear
-trinuclear

Con 2,6-bis(difenilmetil)-4-*tert*-butilfenóxido

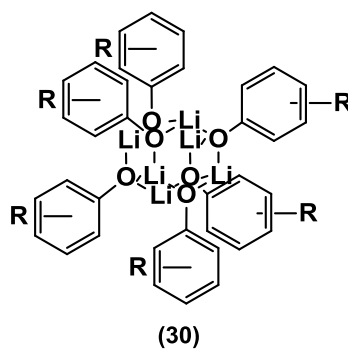


(22)
-dinuclear

Con pentafluorofenóxido



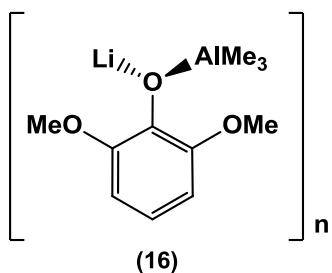
-dinuclear



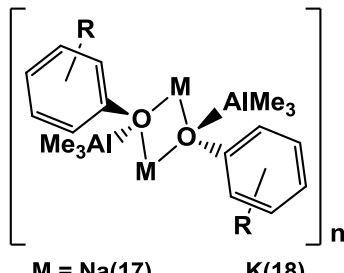
-hexanuclear

III.- COMPUESTOS HETEROBIMETÁLICOS

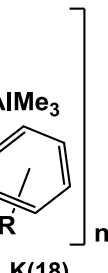
AlMe_3 con 2,6-dimetoxifenóxido



-hexanuclear
-tetranuclear

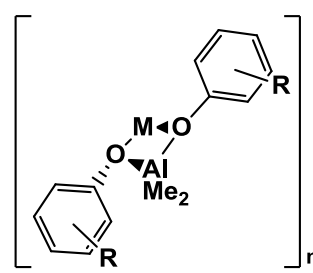


-tetranuclear



-polímero

$\text{AlMe}_2(\text{OAr})$ con 2,6-dimetoxifenóxido



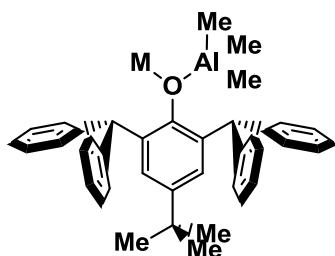
-tetranuclear
-tetranuclear

Na(20),
-tetranuclear
-dinuclear

K(21)
-polímero
-dinuclear

$\text{AlMe}_2(\text{OAr})$ con 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido

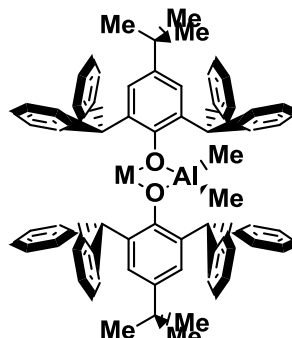
AlMe_3 con 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenóxido



-tetranuclear
-dinuclear

Na (24),
-tetranuclear
-dinuclear

K(25)
-dinuclear

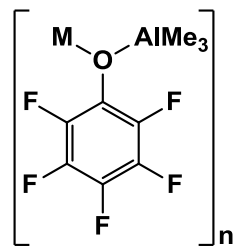


-dinuclear

Na (27),
-dinuclear
-dinuclear

K(28)
-dinuclear

AlMe_3 con pentafluorofenóxido



-tetranuclear

K(32)

$\text{AlMe}_2(\text{OAr})$ con pentafluorofenóxido

